

**Die Koordinationschemie des makrocyclischen Thioethers
1,4,7-Trithiacyclononan:**

Präparative, strukturelle und kinetische Untersuchungen

**Dissertation zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der
Ruhr-Universität Bochum**

vorgelegt von
Heinz-Josef Küppers
Bochum 1987



Die Koordinationschemie des makrocyclischen Thioethers

1,4,7-Trithiacyclononan:

Präparative, strukturelle und kinetische Untersuchungen

Dissertation zur Erlangung des Grades

eines Doktors der Naturwissenschaften

der Abteilung für Chemie an der

Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Heinz-Josef Küppers

Bochum 1987

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1984 bis Juli 1987
am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I
der Ruhr Universität Bochum angefertigt.

Eingereicht am:	13.11.1987
Tag der mündlichen Prüfung:	22.12.1987
Referent:	Prof. Dr. K. Wieghardt
Korreferent:	Prof. Dr. mult. A. Haas
Prüfer:	Prof. Dr. E. Jackwerth

Mein Dank gilt allen, die diese Arbeit durch ihr Interesse
und ihre Hilfsbereitschaft unterstützt haben.

Meinen Eltern

Einzelne Abschnitte der vorliegenden Dissertation sind bereits in folgenden Zeitschriften publiziert worden:

K. WIEGHARDT, H.-J. KUPPERS, J. WEISS,
Inorg. Chem. 24, 3067 (1985)

H.-J. KÜPPERS, A. NEVES, C. POMP, D. VENTUR, K. WIEGHARDT,
B. NUBER, J. WEISS, *Inorg. Chem.* 25, 2400 (1986)

K. WIEGHARDT, H.-J. KUPPERS, E. RAABE, C. KRÜGER,
Angew. Chem. 98, 1136 (1986)

M. N. BELL, A. J. BLAKE, H.-J. KUPPERS, M. SCHRODER,
K. WIEGHARDT, *Angew. Chem.* 99, 253 (1987)

H.-J. KÜPPERS, K. WIEGHARDT, Y. H. TSAY, C. KRÜGER, B. NUBER,
J. WEISS, *Angew. Chem.* 99, 583 (1987)

P. CHAUDHURI, M. WINTER, H.-J. KÜPPERS, K. WIEGHARDT,
B. NUBER, J. WEISS, *Inorg. Chem.* 26, 3302 (1987)

H.-J. KÜPPERS, K. WIEGHARDT, B. NUBER, J. WEISS, E. BILL,
A. X. TRAUTWEIN, *Inorg. Chem.* (1987), im Druck

C. POMP, S. DRUEKE, H.-J. KUPPERS, K. WIEGHARDT, C. KRÜGER,
B. NUBER, J. WEISS, *Z. Naturforsch.* (1987), eingereicht

Abkürzungen

TTCN	1,4,7-Trithiacyclononan
L ₁	1-Sulfoxid-4,7-dithiacyclononan
TACN	1,4,7-Triazacyclononan
Me ₃ TACN	N,N',N''-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan
TASN	1-Thia-4,7-diazacyclononan
TAON	1,4,7-Trioxacyclononan
TTN	2,5,8-Trithianonan [S(CH ₂ CH ₂ SCH ₃) ₂]
18aneS ₆	1,4,7,10,13,16-Hexathiacyclooctadecan
azacaptan	8-Methyl-1,3,13,16-Tetraaza-6,10,19-Trithiabicyclo- [6.6.6]-eicosan
acac	Acetylacetonat
dien	Diethylentriamin [(H ₂ N(CH ₂ CH ₂ NH ₂) ₂]
en	Ethylendiamin [H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂]
urea	Harnstoff
S ₂ PPh ₂ ⁻	Diphenyldithiophosphinat
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
THF	Tetrahydrofuran
THT	Tetrahydrothiophen
Ac	Acetat (CH ₃ CO ₂) ⁻
Et	Ethyl
Me	Methyl
Fc'/Fc	Ferrocenium/Ferrocen
ges.	gesättigte Lösung
NHE	Normalwasserstoffelektrode
SCE	gesättigte Kalomelektrode
V	Volt
vs.	gegen
EPR	Elektronenspinresonanz
IR	Infrarot
UV/VIS	Ultraviolett/Sichtbar
RT	Raumtemperatur (25°C)
K	Kelvin

h	Stunde
min	Minute
s	Sekunde
Å	10^{-10} m (Ångström)
nm	10^{-9} m (Nanometer)
μ m	10^{-6} m (Mikrometer)
ppm	parts per million
L	Liter
M	mol/L
μ_{eff}	effektives magnetisches Moment
B. M.	Bohrsches Magneton
CT	Charge Transfer-Bande
LMCT	Ligand->Metall Charge Transfer-Bande
sh	Schulter
e^-	Elektron

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Der Ligand TTCN	3
3	Komplexe des TTCN	7
3.1	Komplexe des TTCN mit "frühen" Übergangsmetallen	7
3.2	Komplexe des TTCN mit Chrom	9
3.3	Komplexe des TTCN mit Molybdän	17
3.3.1	Monomere Komplexe	17
3.3.2	Dimere Komplexe	32
3.4	Komplexe des TTCN mit Mangan und Rhenium	45
3.4.1	Mangan	45
3.4.2	Rhenium	45
3.5	Komplexe des TTCN mit Eisen	49
3.6	Komplexe des TTCN mit Kobalt	73
3.6.1	Mono-Komplexe	73
3.6.2	Bis-Komplexe	78
3.6.3	TTCN/TACN-Komplexe	90
3.6.4	Vergleich	97
3.7	Komplexe des TTCN mit Nickel	108
3.8	Komplexe des TTCN mit Platinmetallen	112
3.8.1	Ruthenium	112
3.8.2	Palladium	118
3.8.3	Platin	128
3.9	Komplexe des TTCN mit Kupfer	131
3.9.1	Komplexe mit Kupfer(II)	131
3.9.2	Komplexe mit Kupfer(I)	139
3.10	Komplexe des TTCN mit Silber	144



3.11	Komplexe des TTCN mit Zink und Cadmium	149
3.12	Komplexe des TTCN mit Hauptgruppenelementen ..	151
3.12.1	Zinn	151
3.12.2	Blei	152
4	Kinetische Untersuchungen	155
4.1	Theorie	155
4.2	Das System $[Co(TTCN)_2]^{3+/2+}$	161
4.2.1	Bestimmung der Austauschgeschwindigkeits- konstanten	161
4.2.2	Berechnung der Austauschgeschwindigkeits- konstanten des Systems $[Fe(TACN)_2]^{3+/2+}$	176
4.3	Das System $[Co(TTCN)(TACN)]^{3+/2+}$	180
4.3.1	Bestimmung der Austauschgeschwindigkeits- konstanten	180
4.4	Pulsradiolytische Untersuchungen	188
5	Zusammenfassung und Vergleich mit anderen Cyclo- nonan-Liganden	200
6	Experimenteller Teil	215
6.1	Darstellung der Liganden	215
6.1.1	1,4,7-Trithiacyclononan	215
6.1.2	1,4,7-Triazacyclononan	215
6.1.3	1,4,7-Trisulfoncyclononan	217
6.2	Variationen bei der Darstellung	219
6.3	Darstellung der Komplexe	221
6.4	Durchführung elektrochemischer Messungen	259
6.4.1	Cyclische Voltammetrie	259
6.4.2	Coulometrie	262

1 Einleitung

Obwohl Metall-Schwefel-Wechselwirkungen schon seit dem Altertum bekannt sind, wird der Schwefelkoordinationschemie erst in den letzten 20 Jahren wachsende Beachtung geschenkt. Dies hängt zum einen mit den Schwierigkeiten bei der Synthese definierter Verbindungen zusammen, und zum anderen spielt die Erkenntnis eine wesentliche Rolle, daß Metall-Schwefel-Bindungen bei der Katalyse biologischer und nichtbiologischer Prozesse eine große Bedeutung haben. Beispielsweise sind schwefelhaltige Metalloproteine essentiell für den Bestand irdischen Lebens (1-4) .

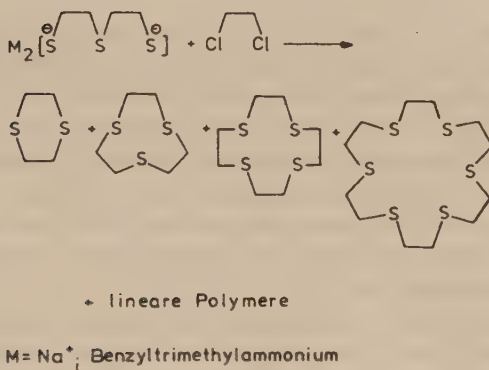
Schwefelatome können in sehr unterschiedlichen Oxidationsstufen und Bindungszuständen als Komplexliganden auftreten: R_2S , RSH , RS^- , S^{2-} , S_8^{2-} , RSO_2^- , SO_3^{2-} , SO_2 , SO_4^{2-} , SCN^- usw. Die Thioetherkoordination bildet nur eine von vielen Möglichkeiten und spielte bisher eine untergeordnete Rolle. Die bisher veröffentlichten Untersuchungen dieser Verbindungsklasse führten zu der Auffassung, daß Thioether als schwache Liganden einzuordnen seien (5,6) . Handelt es sich dabei aber um eine allgemeingültige Eigenschaft?

Um die elektronischen Wechselwirkungen der R_2S -Liganden mit Metallzentren zu erforschen, ist es notwendig, stabile Komplexe darzustellen. Dies gelingt vor allem durch die Verwendung mehrzähliger, makrocyclischer Liganden. Das in dieser Arbeit eingesetzte 1,4,7-Trithiacyclononan hat aufgrund seiner Struktur ideale Voraussetzungen zur Koordination (7,8) . Außerdem besteht die Möglichkeit, die Eigenschaften der Komplexe mit denen anderer Cyclononan-Liganden (z. B. 1-Thia-4,7-diazacyclononan, 1-Oxa-4,7-diazacyclononan, 1,4,7-Triazacyclononan) direkt zu vergleichen (9,10) . Der Einfluß der Donoratome Thioetherschwefel, Ethersauerstoff oder Aminstickstoff läßt sich unabhängig von Strukturunterschieden der Liganden aufklären.

In den Kapiteln 2 und 3 wird die Darstellung und Charakterisierung der Komplexe beschrieben. Kapitel 4 beschäftigt sich mit kinetischen Untersuchungen an einigen Kobalt-TTCN-Verbindungen und der Bestimmung von Austauschgeschwindigkeitskonstanten.

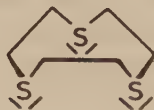
2 Der Ligand 1,4,7-Trithiacyclononan

Bis in die 80er Jahre hinein stieß die Darstellung des 9-Ringes 1,4,7-Trithiacyclononan (TTCN) auf große experimentelle Schwierigkeiten. Die üblichen Verfahren zur Synthese makrocyclischer Thioether konnten nur mit mehr als mäßigem Erfolg ("frustratingly inaccessible") durchgeführt werden. Der Anteil der "Nebenprodukte" überstieg dabei 99% [11] .



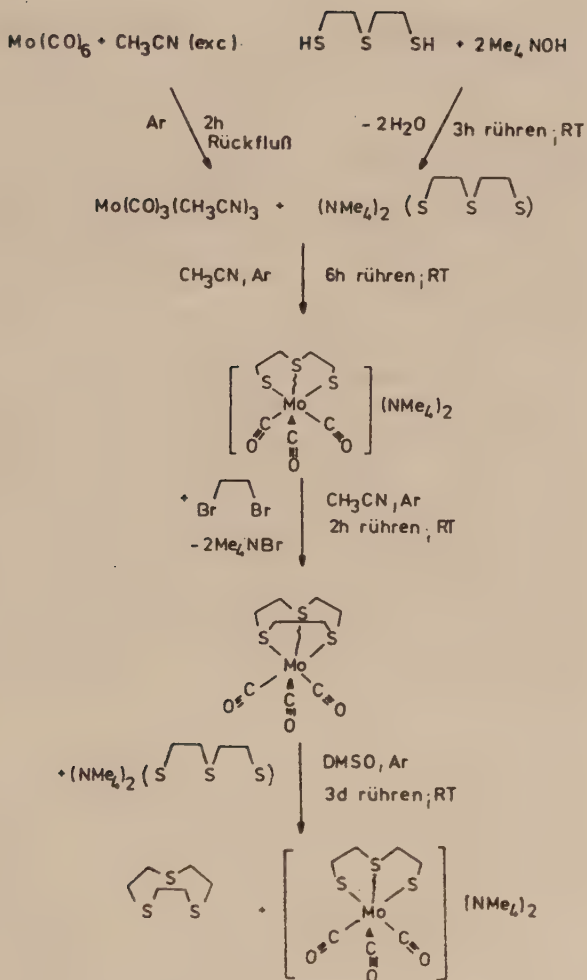
Dies ist darauf zurückzuführen, daß wegen der geringen Ringgröße und der damit auftretenden Torsionsspannung eine Intraketten-Cyclisierung ("intrachain cyclisation") wesentlich bevorzugt wird. Erst durch die Verwendung eines anderen Salzes des 3-Thiapentan-1,5-dithiolat, nämlich des Benzyltrimethylammoniumsalzes konnte eine frappierende Steigerung der Ausbeute um den Faktor 100 auf 4,4% erzielt werden [12] . Trotzdem gelang es, einige grundlegende Erkenntnisse zu sammeln, die TTCN als potentiellen Liganden sehr interessant erscheinen ließen. So konnten Glass und Mitarbeiter [13,14] zeigen, daß TTCN sowohl im

festen als auch im gasförmigen Zustand in der endo-Form vorliegt; das heißt, daß alle drei Schwefelatome auf die gleiche Seite des Ringes weisen:



Dies ist im Vergleich zu anderen cyclischen Thioethern (etwa 1,5,9-Trithiacyclododecan ^[15], 1,4,8,11-Tetrathiacyclotetradecan, 1,3,5-Trithiacyclohexan) und anderen 9-Ringen (etwa 1,4,7-Trioxacyclononan) ungewöhnlich und läßt den Schluß zu, daß Komplexe des TTCN ungewöhnlich stabil sein werden. Tatsächlich kam es, trotz der großen Schwierigkeiten bei der Darstellung (erwähnt sei hier auch die starke Geruchsbelästigung, die beim Arbeiten mit Thiolaten zwangsläufig auftritt), zu ersten komplexchemischen Untersuchungen ^[12,16].

Ein bedeutender Fortschritt bei der Synthese des TTCN gelang erst 1984 durch die Arbeit von L.Zapf und D.Sellmann ^[17]. Unter Ausnutzung des Templateffekts an einem Molybdänzentrum konnte die Ausbeute nochmals um den Faktor 10 gesteigert werden. Mit etwa 44% Gesamtausbeute war nun der Ligand in recht zufriedenstellenden Mengen darstellbar und eine eingehendere Untersuchung der Chemie des TTCN ermöglicht. Das elegante Darstellungsverfahren bildet (in modifizierter Form) die Grundlage für die Entstehung dieser Arbeit. Die Umsetzung von Molybdänhexacarbonyl mit 3-Thiapentan-1,5-dithiolat führt zum entsprechenden $\text{Mo}^0(\text{CO})_3$ -Komplex, an dem durch Zugabe von 1,2-Dibromethan eine nahezu quantitative Cyclisierung erfolgt. Da TTCN durch erneute Umsetzung mit 3-Thiapentan-1,5-dithiolat freigesetzt werden kann, läßt sich die Bildung des TTCN im Prinzip als $(\text{Mo}^0(\text{CO})_3)$ -katalysiert beschreiben.



Diese Darstellungsmethode legt nahe, einige Variationsmöglichkeiten auszuprobieren. Der Austausch des 3-Thiapentan-1,5-dithiolat gegen 3-Oxapentan-1,5-dithiolat bei sonst identischen Reaktionsbedingungen führte allerdings nicht zum gewünschten Produkt 1-Oxa-4,7-dithiacyclononan. Zwar entsteht augenblicklich der entsprechende gelbe $[(CO)_3Mo(SCH_2CH_2OCH_2CH_2S)]^{2-}$ -Komplex, der Verbrückungsversuch mit 1,2-Dibromethan bewirkt jedoch nur die Ausbildung brauner, übelriechender Zersetzungsprodukte. Die Variation der Brücke durch Verwendung von 1,3-Dibrompropan statt 1,2-Dibromethan ergab dagegen das erwartete Produkt 1,5,8-Trithiacyclodecan-Molybdän-tricarbonyl.

Auch mit dem Austausch des Molybdän-Metallzentrums gegen seine Homologen Chrom und Wolfram sollten neue Einstiegsmöglichkeiten in die Untersuchung der Chemie des Liganden TTCN betrachtet werden. Während $[W(TTCN)(CO)_3]$ auf analogem Wege in Ausbeuten von 60% erhalten werden kann, ist $[Cr(TTCN)(CO)_3]$ nur in Spuren aus dem Produktgemisch isolierbar.

Als Ausgangsverbindungen für die in dieser Arbeit zusammengefaßten Beiträge auf dem Gebiet der TTCN-Chemie wurden sowohl das bei diesem Verfahren analysenrein entstehende $[Mo(TTCN)(CO)_3]$ als auch das daraus freisetzbare TTCN verwendet.

3 Komplexe des TTCN

3.1 Komplexe des TTCN mit "frühen" Übergangsmetallen

3.1.1 Vanadium

Vanadium ist in der Natur in Gesteinen, Gewässern und Lebewesen als Spurenelement weitverbreitet. Seine essentielle Bedeutung wurde bereits Anfang der 70er Jahre erkannt und zahlreiche physiologische Effekte nachgewiesen ^[10]. Dabei stellte man fest, daß Vanadium u. a. in Form von schwefelhaltigen Komplexen auftritt ^[10]. Dies macht eine Untersuchung der Koordinationschemie mit dem Liganden TTCN interessant.

Setzt man Vanadium(IV) in Form der Vanadylverbindungen VO_2 oder $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ (acac = Acetylacetonat) mit TTCN um, so konnte trotz Variation der Reaktionsbedingungen kein einziger TTCN-Komplex isoliert werden. Dies ist wahrscheinlich auf die Tatsache zurückzuführen, daß Vanadium(IV) eine ausgesprochen harte Pearson'sche Säure und der Thioether TTCN eine weiche Pearson'sche Base darstellt. Erfolgreicher ist dagegen die Reaktion von Vanadium(III) mit dem Liganden TTCN. Das extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliche $[\text{V}(\text{THF})_3\text{Cl}_2]$ ^[20] wird in Dioxan oder Acetonitril im Verhältnis 1:1 bis 1:2,5 mit TTCN umgesetzt. Es entsteht eine luft- und feuchtigkeitsstabile violette Verbindung der Zusammensetzung $[\text{V}(\text{TTCN})\text{Cl}_2]$. Das Elektronenanregungsspektrum dieser Verbindung (gelöst in Acetonitril) zeigt Banden bei 770 nm ($\epsilon = 82 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 544 nm (204) und 351 nm (1860). Da das Reflexionsspektrum mit dem Lösungsspektrum identisch ist, kann eine Veränderung der Substanz in Acetonitril ausgeschlossen werden. Ein Vergleich mit UV/VIS-Spektren bekannter Vanadium(III)-Verbindungen weist auf das Vorliegen einer oktaedrischen Struktur hin. Die gefundenen Banden entsprechen dabei den Übergängen ${}^3\text{T}_{1g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ (λ_{max1}) und ${}^3\text{T}_{1g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ (λ_{max2}). Der Übergang ${}^3\text{T}_{1g} \rightarrow {}^3\text{A}_{2g}$ wird durch die CT-Bande (λ_{max3}) überlagert. Mit dieser Annahme lassen sich die Werte für 10Dq und B dieser Verbindung bestimmen ^[21,22]. Die folgende

Tabelle zeigt eine Gegenüberstellung mit den Daten bekannter Komplexe (23,24) :

Verbindung	ν_1/kK	ν_2/kK	$10Dq/\text{kK}$	B/kK
$[\text{V}(\text{urea})_6]^{3+}$	16,2	24,2	17,4	0,601
$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	17,8	25,7	16,9	0,614
$[\text{V}(\text{S}_2\text{PPh}_2)_3]$	12,35	17,4	13,2	0,395
$[\text{VCl}_4]^{3-}$	11,00	18,02	12,0	0,536
$[\text{V}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$	14,4	20,0	15,4	0,43
$[\text{V}(\text{Me}_3\text{TACN})\text{Cl}_2] \cdot \text{DMF}$	14,3	20,1	15,3	0,45
$[\text{V}(\text{TTCN})\text{Cl}_2]$	13,0	18,4	13,9	0,42

Ein Vergleich des Ligandenfeldparameters $10Dq$ läßt den Schluß zu, daß bereits die Koordination eines TTCN im $[\text{V}(\text{TTCN})\text{Cl}_2]$ ein stärkeres Ligandenfeld bewirkt als die Koordination von sechs Chloro- oder drei Diphenyldithiophosphinato-Liganden. Vergleicht man allerdings die Ligandenfeldstärke des N,N',N'' -Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me_3TACN) mit der des TTCN in den Verbindungen $[\text{VCl}_4]^{3-}$, so stellt man fest, daß Me_3TACN ein stärkerer Ligand ist. Aus den berechneten Werten für $10Dq$ läßt sich folgende spektrochemische Reihenfolge ableiten:



Eine Besonderheit weist die Messung der magnetischen Suszeptibilität des $[\text{V}(\text{TTCN})\text{Cl}_2]$ auf. Während bei Vanadium(III)-Verbindungen normalerweise μ_{eff} -Werte von 2,6 bis 2,8 B. M. gefunden werden, ist bei der vorliegenden Verbindung ein temperaturabhängiges paramagnetisches Verhalten zu erkennen: $\mu_{\text{eff}} = 3,05$ B. M. (103 K) bis 3,42 B. M. (293 K). Dies kann auf eine inter- oder intramolekulare Wechselwirkung der Vanadium(III)-Zentren hindeuten.

Abschließend sei erwähnt, daß das $[\text{V}(\text{TTCN})\text{Cl}_2]$ den ersten und bisher einzigen Vanadiumkomplex mit einem dreizähligen Thioetherliganden darstellt. Die vorliegende Verbindung bildet ebenfalls den bisher einzigen isolierbaren Komplex des TTCN mit den "frühen" Übergangsmetallen.

3.2 Komplexe des TTCN mit Chrom

In der Literatur sind einige Chrom-Thioether-Verbindungen bekannt. Die Mehrzahl dieser Komplexe werden mit Chrom in der Oxidationsstufe 0 gebildet ^[25]. Daher schien die Darstellung von $[\text{Cr}(\text{TTCN})(\text{CO})_3]$ als mögliche Ausgangsverbindung für die Untersuchung der Chrom-TTCN-Komplexchemie vielversprechend zu sein. Wider Erwarten waren alle Versuche, diese Verbindung durch die Umsetzung von TTCN mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ oder $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ herzustellen, erfolglos. Es kommt bei diesen Reaktionen zur Zerstörung des Liganden und zur oxidativen Decarbonylierung des Chroms.

Als geeigneter erwies sich die Umsetzung von Chrom(III)-Salzen mit TTCN. Sowohl die Reaktion von $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ als auch von $[\text{Cr}(\text{THF})_3\text{Cl}_3]$ ^[26] mit äquimolaren Mengen TTCN führt zur Bildung von $[\text{Cr}(\text{TTCN})\text{Cl}_3]$. Diese blau-violette Verbindung ist extrem inert und in allen gängigen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. Rührt man diesen Komplex in überschüssiger Trifluormethansulfonsäure ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) mehrere Stunden ^[27], so entsteht gemäß



eine dunkelblaue Lösung, aus der durch Zugabe von Ether das blau-grüne hygroskopische $[\text{Cr}(\text{TTCN})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3]$ ausgefällt werden kann. Das Auftreten einer Bande bei 1320 cm^{-1} ($\nu_s(\text{SO}_3)$) im IR-Spektrum der Verbindung zeigt, daß das Trifluormethansulfonat als einzähniger Ligand vorliegt ^[28]. Die Messung der magnetischen Suszeptibilität im Temperaturbereich 113 bis 293 K ergibt ein magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 3,95 \text{ B. M.}$. Dieser Wert entspricht dem bei sechsfach koordinierten Chrom(III)-Komplexen üblicherweise beobachteten magnetischen Moment. Bei der Aufnahme von Elektronenanregungsspektren stellt man fest, daß die Absorptionsmaxima der Verbindung in Aceton gegenüber dem Festkörper-Reflexionsspektrum um ca. 25 nm verschoben sind:

Aceton:	450 nm / 612 nm
KBr-Preßling:	475 nm / 635 nm

Dies weist auf eine Substitution der koordinierten Trifluormethansulfonat-Moleküle durch das Lösungsmittel Aceton hin.

Um die Eigenschaften des TTCN als Liganden am Chrom(III)-Zentrum mit denen des entsprechenden Stickstoff-Analogon TACN direkt vergleichen zu können, wurde erstmalig der Komplex $[\text{Cr}(\text{TACN})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3]$ dargestellt. Die Verbindung entsteht bei der Reaktion von $[\text{Cr}(\text{TACN})\text{Br}_3]$ mit überschüssiger Trifluormethansulfonsäure in Dichlormethan als rot-violetter Feststoff. Auch dieser Komplex weist im IR-Spektrum die für einzähnig gebundenes Trifluormethansulfonat charakteristische Bande bei 1310 cm^{-1} auf. Das magnetische Moment liegt mit $\mu_{\text{eff}} = 3,90$ B. M. (293 K) im üblichen Bereich. Im Gegensatz zum $[\text{Cr}(\text{TTCN})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3]$ findet man beim $[\text{Cr}(\text{TACN})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3]$ im Elektronenanregungsspektrum sowohl in Aceton-Lösung als auch im festen Zustand nahezu identische Absorptionsbanden (siehe Abbildung 1 auf der nächsten Seite):

Aceton:	371 nm / 517 nm
KBr-Preßling:	523 nm

Die Trifluormethansulfonat-Liganden sind also wesentlich substituierbarer.

Dieses unterschiedliche Verhalten muß auf sterische und/oder elektronische Eigenschaften des komplexierten TTCN zurückzuführen sein. Die trans zu den Thioethern koordinierten Liganden werden labilisiert; eine Eigenschaft, die auch bei Kobalt(III)-Amin-Thioether-Verbindungen (z. B. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)\text{Cl}(\text{NO}_2)]\text{Cl}$)⁽²⁹⁾ auftritt. Wie verhält sich aber nun eine Chrom(III)-Verbindung, deren Koordinationssphäre aus sechs Thioether-Donoratomen besteht? Um diese Frage zu klären, ist die Untersuchung der Eigenschaften des $[\text{Cr}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ interessant. Die Darstellung dieser Verbindung ist allerdings problematisch. So führte sowohl die Umsetzung von Mono-TTCN-Komplexen ($[\text{Cr}(\text{TTCN})\text{Cl}_3]$, $[\text{Cr}(\text{TTCN})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3]$, $[\text{Cr}(\text{TTCN})(\text{Sol})_3]^{3+}$; Sol =

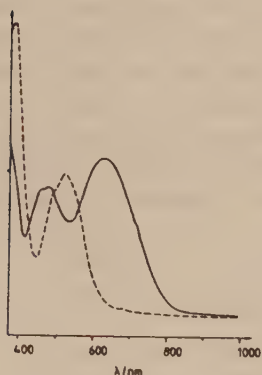


Abbildung 1

Reflexionsspektren der Komplexe $[\text{Cr}(\text{TTCN})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3]$ (—) und $[\text{Cr}(\text{TACN})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3]$ (----)

CH_3CN , CH_3OH , DMF, THF) als auch die Reaktion von $[\text{Cr}(\text{Sol})_6]^{3+}$ (Sol = THF, DMSO) mit überschüssigem TTCN in unterschiedlichen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Reaktionsbedingungen nicht zum Erfolg. Erst bei Erwärmen von festem $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$ mit festem TTCN auf ca. 100°C bildet sich das violette $[\text{Cr}(\text{TTCN})_2](\text{ClO}_4)_3$. Diese Verbindung ist *extrem* explosiv und zersetzt sich bei allen Lösungsversuchen sofort, was darauf hinweist, daß eine sehr schwache Bindung des TTCN-Moleküls an das Chrom(III)-Zentrum vorliegt. $[\text{Cr}(\text{TACN})_2]^{3+}$ ist hingegen stabil und problemlos zu handhaben. Eine Dissoziation der Liganden beobachtet man hierbei nicht.

Die Bindungsverhältnisse in den dargestellten Komplexen lassen sich aufgrund einer genaueren Betrachtung der Elektronenanregungsspektren diskutieren. Für oktaedrische Chrom(III)-Komplexe erwartet man im Spektrum drei Banden, die den spinerlaubten d-d-Übergängen ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ (ν_1), ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ (ν_2) und

$^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}(P)$ (v_3) entsprechen. Die energiereichste Bande (v_3) wird in vielen Fällen von Charge-Transfer-Banden überlagert und ist deshalb nicht zu erkennen. Wegen der experimentellen Bedingungen bei der Aufnahme der Festkörper-Reflexionsspektren (KBr-Preßlinge: $\lambda(\text{meßbar}) > 380 \text{ nm}$) kann bei einigen Verbindungen auch der Übergang (v_2) nicht angegeben werden. Die folgende Tabelle faßt die Absorptionsmaxima der Festkörper-Reflexionsspektren aller dargestellten Verbindungen zusammen.

Übergänge $^4A_{2g} \rightarrow \bar{U}_n$ (Angaben in nm)

Verbindung	$\bar{U}_1$	$\bar{U}_2$	$\bar{U}_3$	$\bar{U}_4$
[Cr(TTCN)Cl ₃]	778/sh	690	516/sh	493
	734/sh			
[Cr(TACN)Br ₃]	706/sh	600	490/sh	455
[Cr(TTCN)(OSO ₂ CF ₃) ₃]	715/sh	635	457/sh	475
[Cr(TACN)(OSO ₂ CF ₃) ₃]		523	490/sh	
[Cr(TTCN) ₂](ClO ₄) ₃		685		509
[Cr(TACN) ₂]Cl ₃ [21]		440		340

$\bar{U}_1 = ^2T_{1g}, ^2E_g$ / $\bar{U}_2 = ^4T_{2g}$ (v_1)

$\bar{U}_3 = ^2T_{2g}$ / $\bar{U}_4 = ^4T_{1g}$ (v_2)

Neben den Banden v_1 und v_2 liegen bei Chrom(III)-Spektren häufig noch schwächere Absorptionen vor, die den spinverbotenen Übergängen $^4A_{2g} \rightarrow ^2T_{1g}$, $^4A_{2g} \rightarrow ^2E_g$ und $^4A_{2g} \rightarrow ^2T_{2g}$ zugeordnet werden können. Ihr Auftreten ist auf eine trigonale Symmetrierniedrigung der oktaedrischen Umgebung zurückzuführen [30].

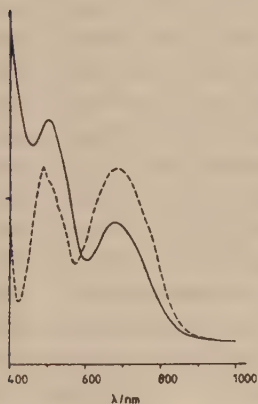


Abbildung 2

Reflexionsspektren der Komplexe $[\text{Cr}(\text{TTCN})_2](\text{ClO}_4)_3$ (—) und $[\text{Cr}(\text{TTCN})\text{Cl}_2]$ (----)

Aus der Lage der energieärmsten Bande ν_1 ergibt sich die Ligandenfeldaufspaltungsenergie $10Dq$, und aus der Kombination von ν_1 und ν_2 läßt sich der Racah-Parameter B berechnen. Ein Vergleich dieser Ligandenfeldparameter mit denen anderer bereits bekannter Verbindungen (siehe folgende Tabelle) läßt eine Einordnung der Liganden TACN und TTCN in eine spektrochemische Reihenfolge zu:

Verbindung	(Angaben in kK)			
	ν_1	ν_2	10Dq	B
$[\text{CrCl}_6]^{3-}$ ^[32]	13,18	18,70	13,2	0,549
$[\text{Cr}(\text{TTCN})\text{Cl}_3]$	14,5	20,28	14,5	0,58
$[\text{Cr}(\text{S}(\text{CH}_2)_2)_3\text{Cl}_3]$ ^[33]	14,5	19,1	14,5	0,434
<i>fac</i> - $[\text{Cr}(\text{THT})_3\text{Cl}_3]$ ^[30]	14,6	20,83	14,6	0,638
$[\text{Cr}(\text{THF})_3\text{Cl}_3]$ ^[33]	14,8	20,25	14,8	0,532
$[\text{Cr}(\text{TTCN})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2]$	15,75	21,05	15,8	0,505
$[\text{Cr}(\text{TACN})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2]$	19,12		19,1	
$[\text{Cr}(\text{TTCN})_2]^{3+}$	14,60	19,65	14,6	0,49
$[\text{Cr}(\text{TACN})_2]^{3+}$ ^[31]	22,73	29,41	22,7	0,62
$[\text{Cr}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SCH}_2)_2]^{3+}$ ^[32]	15,72	22,94	15,7	0,75
$[\text{Cr}(\text{S}_2\text{P}(\text{Ph})_2)_2]$ ^[34]	13,65	18,10	13,7	0,422
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ^[35]	17,40	24,60	17,4	0,728
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ^[35]	21,55	28,50	21,6	0,657
$[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ ^[36]	22,3	28,67	22,3	0,598

THT = Tetrahydrothiophen

en = Ethylendiamin

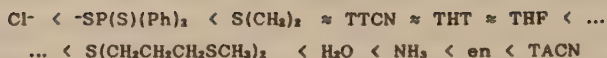
S_2PPh_2^- = Diphenyldithiophosphinat

Die Substitution dreier Chloroliganden am $[\text{CrCl}_6]^{3-}$ durch drei Thioether bewirkt eine kleine Verstärkung des Ligandenfeldes. Auffällig ist, daß die 10Dq-Werte dabei nicht von der Struktur dieser Thioetherliganden abhängen. Es ist zwischen dem dreizähligen TTCN und den jeweils einzähligen THT bzw. Dimethylsulfid kein Unterschied zu erkennen. Dies kann nur dadurch erklärt werden, daß die sterischen Bedingungen bei der Koordination im CrS_2Cl_3 - unabhängig vom makrocyclischen Effekt im TTCN - gleich sind. Die weitere Substitution der Chloroliganden durch ein zweites TTCN-Molekül führt ebenfalls nicht zur Vergrößerung der Ligandenfeldaufspaltungsenergie. Levason interpretiert dies bei vergleichbaren Phosphor- und Arsen-Liganden als Ladungseffekt ^[37]. Durch die Substitution der X-Liganden kommt es zu einer Vergrößerung der Ladung des Kations, was eine Kontraktion der Chrom-d-Orbitale und somit eine Verringerung der Wechselwirkung mit den weichen Phosphor- oder Schwefel-Donor-

atomen bewirkt. Interessant ist auch der Vergleich von $[\text{Cr}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ mit anderen CrS_6 -Systemen: $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3)_2$ bildet im Bis-Komplex mit $\text{Dq} = 1,57 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ein stärkeres Ligandenfeld als TTCN ($\text{Dq} = 1,46 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$) aus. Dies kann nur durch sterische Effekte erklärt werden. Im TTCN-Komplex liegen S-Cr-S-Fünfringe vor, und die Beweglichkeit dieser Ringe ist durch den Makrocyclus eingeschränkt. Dagegen entstehen im offenkettigen $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3)_2$ S-Cr-S-Sechsringe, und die Anpassungsfähigkeit des Liganden an das relativ große Cr^{3+} -Ion (Ionenradius 75,5 pm) ⁽³⁰⁾ ist besser. Der Dq -Wert von $1,37 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ im $[\text{Cr}(\text{S}_2\text{P}(\text{Ph})_3)_2]$ ist darauf zurückzuführen, daß Dithiophosphinato-Liganden mit S-Donoratomen erwartungsgemäß schwächere Liganden bilden als Thioetheratome.

Stellt man die Spektren der Verbindungen $[\text{Cr}(\text{TTCN})\text{Cl}_2]$ und $[\text{Cr}(\text{TTCN})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2]$ einander gegenüber, so kann man feststellen, daß die Bindung der Säure über Sauerstoffdonorliganden ein stärkeres Ligandenfeld verursacht als die Chrom-Chloro-Bindungen. Andererseits ist die Wirkung von Sauerstoff- und Schwefel-Donoratomen ähnlich, wie ein Vergleich der Dq -Werte des $[\text{Cr}(\text{THT})_2\text{Cl}_2]$ und $[\text{Cr}(\text{THF})_2\text{Cl}_2]$ zeigen. Durch die beiden Verbindungspaare $[\text{Cr}(\text{TACN})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2]/[\text{Cr}(\text{TTCN})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2]$ und $[\text{Cr}(\text{TACN})_2]^{3+}/[\text{Cr}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ ist ein Vergleich der Wirkung der makrocyclischen Liganden TACN und TTCN auf das Chrom(III)-Zentrum möglich. TACN ist in beiden Fällen der wesentlich stärkere Ligand. In den Mono-Ligand-Komplexen beträgt die Differenz zwischen den Ligandenfeldaufspaltungsenergien 3300 cm^{-1} . Dieser Unterschied steigt in den Bis-Komplexen auf 8100 cm^{-1} an. Der nicht lineare Zusammenhang kommt durch eine Stabilisierung in der CrN_6 -Koordinationsphäre zustande, während die Koordination des zweiten TTCN gegenüber dem Mono-TTCN-Komplex keinen wesentlichen Energiegewinn mit sich bringt.

Mit den in der vorherigen Tabelle aufgeführten Daten kann man folgende spektrochemische Reihenfolge aufstellen:



Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß TTCN mit den "harten" Kationen Vanadium(III) und Chrom(III) als schwacher Ligand und somit als "typischer" Thioether [30] reagiert. Dies ist nicht trivial, wie die spätere Betrachtung von Eisen-, Kobalt- und Nickel-Komplexen des TTCN zeigen wird. Beim Vergleich der Ligandenfeldstärke der beiden Neunringe TACN und TTCN stellt man bei Vanadium(III)- und Chrom(III)-Verbindungen folgende Reihenfolge fest: $\text{TTCN} \ll \text{TACN}$.

3.3 Komplexe des TTCN mit Molybdän

Die Molybdänchemie stellt heute ein sehr umfangreiches Gebiet der Koordinationschemie dar. Dies ist auf die Fähigkeit des Molybdäns zurückzuführen, in unterschiedlichen Oxidationsstufen (-II bis +VI) und mit verschiedenen Koordinationszahlen (4 bis 8) sowohl monomere als auch dimere und oligomere Verbindungen auszubilden. Unter den Elementen der 2. Übergangsmetallreihe ist es das einzige mit bekannten biologischen Funktionen. Wie Arbeiten der letzten Jahre gezeigt haben, tritt Molybdän in zahlreichen Enzymen auch mit schwefelhaltigen Liganden auf; z. B. in Nitrogenase, Sulfitoxidase, Xanthin, Dehydrogenase und Nitratreduktase [39] .

Dies läßt eine nähere Untersuchung der TTCN-Komplexe des Molybdäns interessant erscheinen.

3.3.1 Monomere Komplexe

3.3.1.1 $[Mo(TTCN)(CO)_3]$

Wie schon an früherer Stelle ausführlich beschrieben, spielt Molybdän(0) bei der Darstellung des Liganden TTCN eine wesentliche Rolle. Nach der Umsetzung von $[Mo(CO)_3]$ mit dem offenkettigen Thioether-Thiolat Bis-2-mercaptoethylsulfid wird der Templat-effekt am Molybdän(0)-Zentrum zum Ringschluß ausgenutzt [40] . Es entsteht das $[Mo(TTCN)(CO)_3]$. Außer zur Freisetzung des TTCN bildet dieser Komplex eine Ausgangsverbindung für die Untersuchung der Molybdän-TTCN-Chemie.

Im Festkörper-IR-Spektrum (KBr-Preßling) erkennt man erwartungsgemäß zwei starke CO-Banden, von denen die energieärmere sehr breit und aufgespalten ist ($1900, 1830-1750\text{ cm}^{-1}$). Dies bestätigt die oktaedrische Struktur der Verbindung und das Vorliegen der $L_2Mo(CO)_3$ -Struktureinheit. Ein Vergleich mit den CO-Schwingungen der entsprechenden TACN- und Me_2TACN -Komplexe führt zu folgenden Ergebnissen:

Ligand	$\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]		Lit.
TTCN	1900	1790	
TACN	1850	1740	(41)
Me ₃ TACN	1880	1750	(42)

Die Verschiebung der CO-Bande bei L₂ = TTCN zu höherer Energie spiegelt die Abnahme der Mo-CO-Rückbindung wider. Diese liegt in der π -Akzeptorfähigkeit der Schwefelliganden begründet, was zu einer Abnahme der Elektronendichte am Molybdänzentrum führt. Die Amin-Liganden hingegen besitzen diese π -Akzeptorfähigkeit nicht und wirken lediglich als σ -Donoren.

Die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen weisen ebenfalls auf diese unterschiedliche Bindungsweise hin:

Ligand/Komplex	Chemische Verschiebung der Methylen-Ring-Protonen in ppm
TTCN	3,07
[Mo(TTCN)(CO) ₃]	2,65
Me ₃ TACN	2,73
[Mo(Me ₃ TACN)(CO) ₃]	2,8

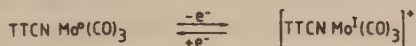
Durch die Koordination des Aminliganden am Molybdän(0)-Zentrum kommt es zu einer Verschiebung des Signals der Methylenprotonen zu höherer Frequenz gegenüber dem des freien Liganden. Dies wird durch die Abnahme der Abschirmung durch die σ -Bindung des Stickstoffs zum Metallzentrum erklärt (42). Im Falle des Liganden TTCN beobachtet man das gegenteilige Phänomen. Die Abschirmung wird also wegen der Koordination des Liganden größer. Das bedeutet, daß eine Molybdän-Schwefel-Rückbindung vorliegen muß.

Vergleicht man die Carbonylschwingungen in den IR-Spektren der Molybdän- und Wolfram-Verbindungen miteinander,

Komplex	$\nu(\text{CO})$ [cm ⁻¹]	
[Mo(TTCN)(CO) ₃]	1900	1790 (b)
[W(TTCN)(CO) ₃]	1885	1770 (b)

so stellt man eine Verschiebung zu niedrigerer Energie um ca. 20 cm⁻¹ fest. Im Wolfram-Komplex kommt es aufgrund der diffuseren d-Orbitale zu einer effektiveren Metall-CO-Rückbindung und somit zu einer Schwächung der CO-Dreifachbindung.

Um Aussagen über das Oxidations- und Reduktionsverhalten des [Mo(TTCN)(CO)₃] machen zu können, wurden cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt. In Acetonitril stellt man bei Verwendung von Tetra-n-butylammoniumhexafluorophosphat (TBAPF₆) als Leitsalz im Potentialbereich von +1,4 bis -2,0 V gegenüber einer (Ag/AgCl/ges.LiCl in Ethanol)-Referenzelektrode je einen Oxidations- und Reduktionsübergang fest. Die Peakpotentialdifferenz (ΔE_p) ist mit 80 mV vom Spannungsvorschub (v) unabhängig und läßt auf einen elektrodenkinetisch reversiblen Einelektronenübergang schließen. Das als Standard benutzte Redoxpaar Ferrocinium/Ferrocen (Fc⁺/Fc) weist unter gleichen Arbeitsbedingungen ähnliche ΔE_p -Werte auf. Das Redoxpotential für den Elektrodenübergang liegt bei $E^0 = +0,12$ V vs. Fc⁺/Fc und kann somit dem Übergang



zugeordnet werden. Allerdings zeigt eine genauere Betrachtung der Peakströme, daß dieses System chemisch nicht reversibel ist.

v [V·s ⁻¹]	0,02	0,05	0,1	0,2
$I_{p,ox}$ [μA]	19,6	29,5	40,3	55
$c.f.ox$ [a/]	87	83	80	77
$I_{p,red}$ [μA]	8,8	13,75	20,0	30,3
$c.f.red$ [a/]	39	38	40	42
I_{pred}/I_{pox}	0,45	0,47	0,50	0,55

a/ Einheit: [μA·V^{-1/2}·s^{1/2}·mmol⁻¹·L]

Die Peakstromfunktion für die Oxidation (c.f._{ox}) liegt mit einem Wert von 80 [$\mu\text{A} \cdot \text{V}^{-1/2} \cdot \text{g}^{1/2} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{L}$] zwar in der Größenordnung für Einelektronenübergänge, ist aber vom Spannungsvorschub v abhängig. Die Abnahme von c.f._{ox} mit zunehmendem v weist für die Oxidation auf einen E_aC₁-Mechanismus²⁾ hin [43,44].

Die Beobachtung, daß die Peakstromfunktion der Reduktion c.f._{red} zwar von v unabhängig, aber dennoch nur halb so groß ist, steht mit diesem Mechanismus in Einklang. Ein weiterer Hinweis auf das Vorliegen einer irreversiblen chemischen Reaktion nach erfolgtem Ladungstransfer liegt im Anwachsen des Verhältnisses $I_{pb}:I_{pf}$ (hier $I_{pred}:I_{pox}$) mit zunehmendem v [43,44]. Eine bessere Beschreibung des beobachteten elektrochemischen Vorgangs müßte also lauten:



Dies erklärt auch die Erfolglosigkeit der Versuche, präparativ $[\text{Mo}^{\text{I}}(\text{TCN})(\text{CO})_3]^+$ zu isolieren.

Um Aussagen über die Art der Folgereaktion machen zu können, wurde die Lösungsmittelabhängigkeit untersucht. Statt im möglicherweise koordinierenden Lösungsmittel Acetonitril wurden die cyclovoltammetrischen Messungen in Dichlormethan durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, daß das Redoxpotential des beobachteten

2) Bei der cyclovoltammetrischen Untersuchung einer Verbindung kann neben dem Erkennen von Redoxvorgängen auch festgestellt werden, ob chemische Reaktionen diesen Elektronenübergängen vor- oder nachgelagert sind. Man unterscheidet dabei grundsätzlich zwei Mechanismen:

EC-Mechanismus: $\text{Ox} + n \cdot e^- \rightleftharpoons \text{Red} \rightleftharpoons \text{Produkte}$

CE-Mechanismus: $\text{Edukt} \rightleftharpoons \text{Ox}' + n \cdot e^- \rightleftharpoons \text{Red}'$

Der EC-Mechanismus besagt, daß einem Elektronenübergang (E) eine chemische Reaktion (C) folgt. Beim CE-Mechanismus ist dem Redoxprozeß ein chemisches Gleichgewicht vorgelagert. Mit den Indizes α und λ wird die Reversibilität (bzw. Irreversibilität) der Gleichgewichte beschrieben.

Eine Unterscheidung verschiedener Mechanismen (z. B. E_aC₁, E_aC₂) ist nach unterschiedlichen Kriterien möglich. So gibt die Abhängigkeit der Peakstromfunktion (c.f.) oder des Peakstromverhältnisses (I_{pb}/I_{pf}) vom Spannungsvorschub (v) Hinweise auf die vorliegende Gleichgewichtssituation.

Übergangs mit $E^0 = +0,09$ V vs. Fc^+/Fc im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich bleibt.

v [$V \cdot s^{-1}$]	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
$I_{p,ox}$ [μA]	13,6	20,8	27,5	37,0	54,5
$c.f._{ox}$ [%]	60	58	54	52	48
$I_{p,red}$ [μA]	7,5	14,2	20,0	28,5	43
$c.f._{red}$ [%]	33	40	40	40	38
$I_{pred}/I_{p,ox}$	0,55	0,68	0,73	0,77	0,79

^{a)} Einheit: [$\mu A \cdot V^{-1/2} \cdot s^{1/2} \cdot mmol^{-1} \cdot L$]

Außerdem bleiben alle oben diskutierten Kriterien für einen E_{AC} -Mechanismus erhalten. Dies bedeutet, daß die nachfolgende irreversible Reaktion nicht von der Art - d. h. der Koordinationsfähigkeit - des Lösungsmittels abhängt. Zu vermuten ist, daß es beim $[Mo^I(TTCN)(CO)_2]^+$ zu einer Ligandenabspaltung kommt. Dies entspricht nicht dem Ergebnis der elektrochemischen Untersuchung des $[Mo(Me_3TACN)(CO)_2]$ ⁽⁴⁴⁾. Bei dieser Verbindung findet Herrmann elektrochemische Kriterien für einen E_{AC} -Mechanismus, die er im Einklang mit den Messungen von Kölle in Dichlormethan mit einer Koordination des Solvensmoleküls Acetonitril an die oxidierte Stufe $[Mo^I(Me_3TACN)(CO)_2]^+$ erklärt. Diese Untersuchungen zeigen zwar die Möglichkeit, $[LMo(CO)_2]$ in einem Einelektronenschritt reversibel zu oxidieren, verdeutlichen aber auch die unterschiedlichen Folgereaktionen der Molybdän(I)-Spezies. Die Arten der Folgeprozesse sind dabei sehr unterschiedlich und hängen von der Natur des dreizähligen Liganden L ab. Eine Gegenüberstellung der Redoxpotentiale für den reversiblen Elektrodenübergang $Mo^0 \leftrightarrow Mo^I$ im Lösungsmittel CH_2Cl_2 :

Ligand	E^0 [V] vs. Fc^+/Fc
Me_3TACN	-0,32
TTCN	+0,09

zeigt die enorme Stabilisierung der niedrigen Oxidationsstufe (Mo^0) durch den Schwefelliganden TTCN: $\Delta E^0 = 0,41$ V. Diese Ei-

genschaft des TTCN findet man auch bei anderen Übergangsmetallen, z. B. $\text{Fe}^{2+/3+}$, $\text{Ru}^{2+/3+}$, $\text{Co}^{2+/3+}$.

Ein weiteres interessantes Verhalten des $[\text{Mo}(\text{TTCN})(\text{CO})_3]$ läßt sich elektrochemisch verfolgen, wenn man zur Komplexlösung Bromidionen im Überschuß hinzugibt. Der reversible Einelektronenübergang bei $E^0' = +0,12 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$ verschwindet vollständig. Stattdessen treten jeweils ein irreversibler Oxidations- und Reduktionsübergang bei $E_{p,ox} = -0,05$ und $E_{p,red} = -0,60 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$ ($v = 100 \text{ mV/s}$) auf. Der Wert für die Peakstromfunktion der Oxidation liegt mit $c.f._{ox} = 140 [\mu\text{A}\cdot\text{V}^{-1/2}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{L}]$ im Bereich für Zweielektronenübergänge. Die Reduktion beobachtet man nur nach vorheriger Oxidation. Demzufolge wird hierbei das entstandene Oxidationsprodukt und nicht $[\text{Mo}(\text{TTCN})(\text{CO})_3]$ an der Elektrodenoberfläche reduziert.

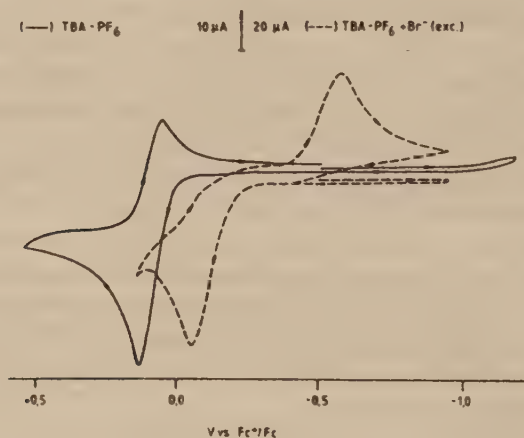


Abbildung 3

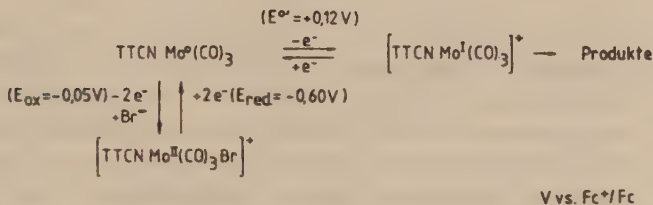
Cyclovoltammogramm von $[\text{Mo}(\text{TTCN})(\text{CO})_3]$ in Acetonitril

Die Meßergebnisse legen als Interpretation nahe, daß bei der Oxidation von $[\text{Mo}(\text{TTCN})(\text{CO})_3]$ - in Gegenwart komplexierender Bromidionen - $[\text{Mo}^{\text{II}}(\text{TTCN})(\text{CO})_3\text{Br}]^+$ gebildet wird. Eine Bestäti-

gung erhält man durch die cyclovoltammetrische Untersuchung dieses - auf anderem Wege dargestellten - Komplexes.

$[\text{Mo}^{\text{II}}(\text{TTCN})(\text{CO})_3\text{Br}]^+$ wird bei den gleichen Potentialen in Zweielektronenübergängen jeweils irreversibel reduziert und oxidiert. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch das $[\text{Mo}(\text{Me}_3\text{TACN})(\text{CO})_3]$, das bei einem Potential von $E_{\text{p,ox}} = -0,18 \text{ V}$ vs. Fc^+/Fc irreversibel zum $[\text{Mo}^{\text{II}}(\text{Me}_3\text{TACN})(\text{CO})_3\text{Br}]^+$ oxidiert wird ^[44]. Die Verbindung ist allerdings dann elektrochemisch inaktiv.

Das elektrochemische Verhalten des $[\text{Mo}(\text{TTCN})(\text{CO})_3]$ läßt sich in folgendem Schema zusammenfassen:



3.3.1.2 $[\text{Mo}(\text{TTCN})(\text{CO})_3\text{Br}]X$ ($X = (\text{Br}_3)^-, \text{ClO}_4^-, \text{PF}_6^-$)

Dieser Komplex läßt sich präparativ durch die Einwirkung von Brom auf $[\text{Mo}(\text{TTCN})(\text{CO})_3]$ (Verhältnis 4:1) darstellen. Nach kurzem Rühren bei Raumtemperatur in Chloroform fällt die Verbindung als gelb-oranges $(\text{Br}_3)^-$ -Salz aus. Eine Umkristallisation gelingt aus Methanol/Wasser-Gemischen unter Zugabe von NaX -Salzen ($X = \text{ClO}_4^-$ oder PF_6^-).

Es handelt sich dabei um einen siebenfach koordinierten Molybdän(II)-Komplex; eine Substanzklasse, die in der Literatur nicht unbekannt ist. ^[41,45]

Im IR-Spektrum erkennt man drei Carbonylschwingungen bei 2020, 1980 und 1950 cm^{-1} . Gegenüber dem $[\text{Mo}(\text{TTCN})(\text{CO})_3]$ be-

deutet dies eine Verschiebung von etwa 160 cm^{-1} zu höherer Energie. Aufgrund der Oxidation des Molybdäns nimmt die Molybdän-Kohlenstoff-Bindungsstärke ab, was eine Erhöhung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungsordnung bewirkt. Der Vergleich mit Carbonylschwingungsfrequenzen des analogen Amin-Komplexes $[\text{Mo}(\text{TACN})(\text{CO})_2\text{Br}]^+$ zeigt kaum Differenzen:

Ligand	$\nu(\text{CO})\text{ [cm}^{-1}\text{]}$
TTCN	2020, 1980, 1950
TACN (11)	2020, 1960, 1920

Aus diesen Meßdaten kann man schließen, daß die Bindungsverhältnisse in beiden Verbindungen ähnlich sind; d. h., daß TTCN hauptsächlich als σ -Donor auftritt. Das fast vollständige Fehlen der π -Akzeptor-Wirkung, die sich in einem größeren Unterschied der Carbonylschwingungsfrequenzen zeigen müßte, ist auf sterische und elektronische Effekte zurückzuführen. Durch die Siebenfachkoordination kommt es zu einer für die Molybdän-Schwefel-Rückbindung ungünstigen Geometrie. Aufgrund der Oxidation vom d^6 - zum d^5 -System ist außerdem die Elektronendichte am Metall geringer, was ebenfalls die Rückbindungsfähigkeit beeinflußt.

Während festes $[\text{Mo}(\text{TTCN})(\text{CO})_2\text{Br}]\text{X}$ auch an der Luft monatelang aufbewahrt werden kann, weisen Untersuchungen an Komplexlösungen auf eine Zersetzung innerhalb weniger Stunden hin. So stellt man bei der Aufnahme des Elektronenspektrums in Aceton-Lösung eine Verschiebung des Absorptionsmaximums um 40 nm zu niedrigeren Wellenzahlen gegenüber dem des Festkörper-Reflexionsspektrums fest (440 nm). Auch ist in einer Cyclovoltammetrie-Meßlösung nach etwa zwei Stunden kein Reduktionsübergang mehr zu erkennen. Die frisch angesetzte Komplexlösung zeigt hingegen eine irreversible Reduktion bei $E_{p,red} = -0,60\text{ V}$ vs. Fc^+/Fc und eine irreversible Oxidation bei $E_{p,ox} = -0,05\text{ V}$ vs. Fc^+/Fc . Die folgende Tabelle faßt die Ergebnisse der Messung in Acetonitril im Meßbereich $+1,6$ bis $-2,0\text{ V}$ vs. Referenzelektrode zusammen:

v [mV·s ⁻¹]	20	50	100	200	500
$E_{p,red}$ [V] vs.RE	-0,03	-0,07	-0,06	-0,10	-0,15
$I_{p,red}$ [μA]	7,4	11	16,2	22	35
$E_{p,ox}$ [V] vs.RE	+0,44	+0,47	+0,48	+0,50	+0,54
$I_{p,ox}$ [μA]	0,2	17	29	36	54
$I_{p,ox}/I_{p,red}$	0,03	0,22	0,36	0,45	0,69

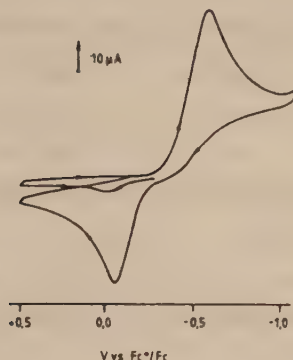


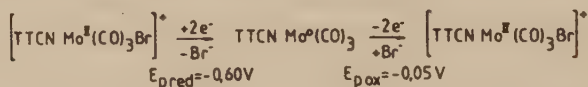
Abbildung 4

Cyclovoltammogramm von $[Mo(TTCN)(CO)_3Br]^+$ in Acetonitril

Bei beiden Elektronenübergängen handelt es sich um elektrodenkinetisch irreversible Prozesse (62,66). Die Oxidation findet nur nach vorheriger Reduktion statt. Dies weist darauf hin, daß nicht $[Mo^{II}(TTCN)(CO)_3Br]^+$ oxidiert wird, sondern das zuvor entstandene Reduktionsprodukt. Damit ist auch das Anwachsen des Peakstromverhältnisses ($I_{p,ox}/I_{p,red}$) mit zunehmendem Spannungsvorschub (v) zu erklären. Bei kleinerem Spannungsvorschub verarmt die Lösung in der Elektrodengrenzschicht aufgrund der Diffusion an elektrochemisch aktiver Substanz; das Peakstromverhältnis wird kleiner. Der Wert der Peakstromfunktion für die Reduktion (c.f. red = ca. 100 [$\mu A \cdot V^{-1} \cdot s^{-1/2} \cdot mmol^{-1} \cdot L$])

läßt auf einen Zweielektronenübergang schließen. Um den Einfluß des evtl. koordinierenden Lösungsmittels Acetonitril auszuschließen, wurde die Messung in Dichlormethan wiederholt. Dies führt aber zu keiner Veränderung.

Das hervorragendste Merkmal der beobachteten Elektronenübergänge liegt darin, daß die Potentialwerte identisch sind mit denen, die bei der Untersuchung des $[\text{Mo}(\text{TTCN})(\text{CO})_3]$ in Anwesenheit von Bromid festgestellt wurden. Dadurch wird die Annahme folgender Redoxprozesse bestätigt:



V vs. Fc^+/Fc

und die Unbeständigkeit des $[\text{Mo}(\text{TTCN})(\text{CO})_3\text{Br}]^+$ in gelöster Form erklärt.

3.3.1.3 $[\text{Mo}(\text{TTCN})(\text{CO})_2(\text{NO})]\text{X}$ ($\text{X} = \text{PF}_6^-, \text{Br}^-, \text{BF}_4^-, \text{ClO}_4^-$)

Durch die Substitution eines Carbonylliganden des Komplexes $[\text{Mo}(\text{TTCN})(\text{CO})_3]$ durch das isovalenzelektronische Nitrosylkation läßt sich die Dicarboxylnitrosylverbindung $[\text{Mo}(\text{TTCN})(\text{CO})_2(\text{NO})]^+$ darstellen. Als Nitrosylierungsreagenz kann man in diesem Falle das System H^+/NO_2^- verwenden.

Bei der Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{TTCN})(\text{CO})_3]$ in 0,1 N Salzsäure (unter Schutzgasatmosphäre) mit äquimolarer Menge Natriumnitrit entsteht das gelbe Produkt, das durch Zugabe von NaX ($\text{X} = \text{Br}^-, \text{PF}_6^-, \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-$) ausgefällt werden kann. Die Verbindung ist sowohl in Lösung als auch in festem Zustand an der Luft monatelang unzersetzt haltbar.

Die magnetische Messung im Temperaturbereich von 100–300 K zeigt den Diamagnetismus des Komplexes. Die Edelgasregel ist

also erfüllt. Es liegt demnach eine $(MNO)^4$ -Einheit ²⁷ vor, in der das Metall die formale Oxidationsstufe 0 besitzt ⁽⁴⁴⁾ .

Im Festkörper-IR-Spektrum erkennt man zwei starke Carbonylschwingungen und eine Nitrosylbande. Ein Vergleich der Schwingungsfrequenzen mit denen der ähnlich aufgebauten Stickstoffverbindung $[Mo(TACN)(CO)_2(NO)]^+$ ergibt eine signifikante Verschiebung der Signale um ca. 40 cm^{-1} zu höherer Energie. Dies bedeutet eine Erhöhung der Bindungsordnung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff bzw. Stickstoff und Sauerstoff aufgrund abnehmender Rückbindung der CO- bzw. NO-Liganden zum Molybdänzentrum und ist erklärbar durch die π -Akzeptorfähigkeit der koordinierten Thioether des TTCN.

Ligand	$\nu(CO)$ [cm^{-1}]	$\nu(NO)$ [cm^{-1}]
TTCN	2000 1940	1680
TACN ⁽⁴¹⁾	2000 1900	1640

Bei der Aufnahme des Elektronenanregungsspektrums treten in Acetonitril zwei Banden bei 435 nm ($\epsilon = 105\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und 360 nm (110) auf. Diese entsprechen den Energien $E_1 = 22990\text{ cm}^{-1}$ und $E_2 = 27780\text{ cm}^{-1}$. Eine Zuordnung zu elektronischen Übergängen ist aber aufgrund der Metall-Nitrosyl-Wechselwirkung und fehlender Vergleichsdaten nicht möglich.

²⁷ Die Schreibweise $(MNO)^n$ geht auf Enemark und Feltham zurück und beschreibt die starke Wechselwirkung zwischen Zentralatom und dem Nitrosylliganden, die keine Aussage über die Elektronenverteilung zwischen Metall und NO-Gruppe erlaubt. n gibt die Zahl der Elektronen an, die sich in den d-Orbitalen und/oder den $\pi^*(NO)$ -Orbitalen befinden. Wird eine Bindung als NO^+ vorausgesetzt, entspricht n der Zahl der d-Elektronen des Metalls.

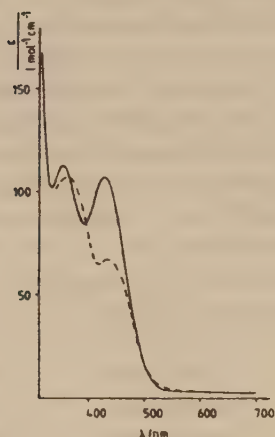


Abbildung 5

Elektronenanregungsspektrum von $[\text{Mo}(\text{TTCN})(\text{CO})_2(\text{NO})]^+$

(—) in CH_3CN / (----) als Feststoff/KBr-Preßling

Die cyclovoltammetrische Untersuchung des $[\text{Mo}(\text{TTCN})(\text{CO})_2(\text{NO})]^+$ in Acetonitril ergibt im Potentialbereich +2,0 bis -2,0 V (vs. Ag/AgCl in ges. LiCl/EtOH) je einen irreversiblen Oxidations- und Reduktionsübergang. Die Potentiale liegen bei einem Spannungsvorschub von $v = 100 \text{ mV/s}$ bei $E_{p,ox} = +1,16 \text{ V}$ vs. Fc^+/Fc und $E_{p,red} = -1,84 \text{ V}$ vs. Fc^+/Fc . Die Berechnung der Peakstromfunktionen läßt erkennen, daß es sich bei der Oxidation um einen Ein-Elektronen-Übergang handelt ($c.f._{ox} = \text{ca. } 60 [\mu\text{A} \cdot \text{V}^{-1/2} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{L}]$). Demgegenüber ist der Wert der Peakstromfunktion der Reduktion mit $c.f._{red} = \text{ca. } 120 [\mu\text{A} \cdot \text{V}^{-1/2} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{L}]$ doppelt so groß. Dies weist für die Reduktion auf einen Zwei-Elektronen-Übergang hin.

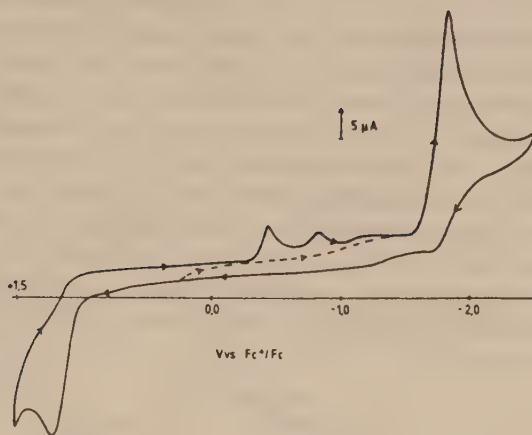


Abbildung 6

Cyclovoltammogramm von $[Mo(TTCN)(CO)_2(NO)]^+$ in Acetonitril

Es ist naheliegend, daß diese Redoxprozesse an der $[Mo-NO]$ -Einheit des Moleküls ablaufen:

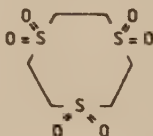


Obwohl eine Oxidation zum Molybdän(I) und eine Reduktion des NO^+ zum NO^- denkbar erscheinen, ist keine Zuordnung der Elektronenverteilung möglich.

Weitere Umsetzungen des $[Mo(TTCN)(CO)_2(NO)]$ -Kations mit dem Ziel der präparativen Oxidation oder Reduktion oder der Carbonsylsubstitution führten nicht zu Verbindungen definierter Zusammensetzung.

3.3.1.4 Oxidation mit H_2O_2

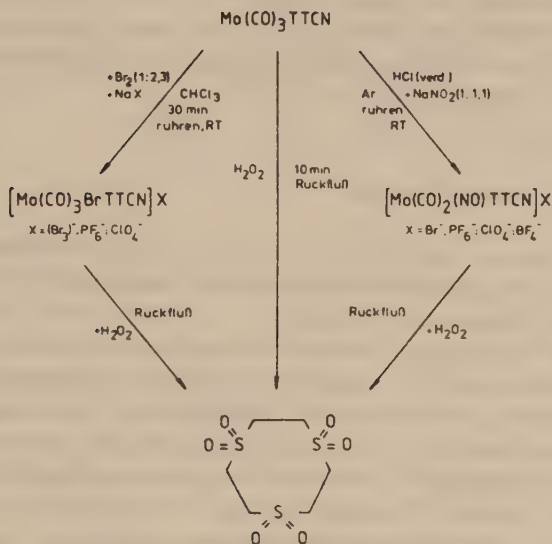
Werden die Verbindungen $[Mo(TTCN)(CO)_3]$, $[Mo(TTCN)(CO)_2Br]^+$ oder $[Mo(TTCN)(CO)_2(NO)]^+$ mit überschüssigem Wasserstoffperoxid kurz im Rückfluß erhitzt, so entsteht eine klare Lösung, aus der beim Abkühlen ein weißer, kristalliner Feststoff ausfällt. Die Elementaranalyse dieser Verbindung ergibt die Zusammensetzung $C_6H_{12}S_3O_6$. Im IR-Spektrum kann man neben CH-Schwingungen zwei starke, aufgespaltene Banden bei 1310 und 1120 cm^{-1} erkennen. Diese Schwingungsfrequenzen sind charakteristisch für Sulfongruppen ($\nu_{as}(SO_2)$, $\nu_s(SO_2)$ ^[46]). Da auch die Interpretation des Massenspektrums dieser Substanz mit den Meßdaten im Einklang steht, kann man auf das Vorliegen des cyclischen Trisulfons schließen:



Die Verbindung entsteht ebenfalls bei der direkten Umsetzung von TTCN mit Wasserstoffperoxid oder - wie von Ray beschrieben ^[47] - mit saurer Kaliumpermanganatlösung. Interessanterweise findet die Oxidation bei der Umsetzung mit den Metallkomplexen ausschließlich am Liganden statt. TTCN muß also auch in koordiniertem Zustand als Sauerstoffakzeptor reagiert haben. Das entstandene Trisulfon ist in keinem gängigen Lösungsmittel löslich und sehr inert.

3.3.1.5 Zusammenfassung

Die Reaktionen monomerer Molybdän-TTCN-Komplexe lassen sich in folgendem Schema zusammenfassen:



Weitere Umsetzungen des $[\text{Mo}(\text{TTCN})(\text{CO})_3]$ unter verschiedenen Bedingungen (z. B. mit großem Überschuß Brom, mit anderen Oxidationsmitteln, mit Salpeter-, Trifluormethansulfon- oder Salzsäure) führten entweder zu keiner erkennbaren Reaktion oder zu nicht charakterisierbaren undefinierten Produkten. Auch Versuche mit anderen Ausgangsverbindungen (MoO_3 , $[\text{MoOCl}_3]^{2+}$ oder $\text{MoO}_2(\text{acac})$) TTCN-Komplexe darzustellen, waren erfolglos.

Bisher ist in der Literatur nur eine weitere Molybdänverbindung des TTCN beschrieben. L. Zapf⁽⁴⁹⁾ gelang es, durch die Um-

setzung mit $[\text{Mo}(\text{THF})_3\text{Cl}_3]$ das "extrem schwerlösliche" Produkt $[\text{Mo}(\text{TTCN})\text{Cl}_3]$ zu isolieren. Diese Substanz wurde allerdings nicht ausführlicher charakterisiert.

TTCN erweist sich im Vergleich zu cyclischen Aminliganden gegenüber dem Molybdänzentrum als wesentlich reaktionsträger. Es gelang daher nur wenige $\text{Mo}(0)$ - und $\text{Mo}(\text{II})$ -Komplexe darzustellen. Höhere Oxidationsstufen konnten nicht stabilisiert werden. Beim Molybdän(0) ist eine signifikante π -Akzeptorfähigkeit des TTCN zu beobachten.

3.3.2 Dimere Komplexe

Die Fähigkeit des Molybdäns, dimere Komplexe mit Metall-Metall-Mehrfachbindungen auszubilden, ist in den letzten 25 Jahren intensiv untersucht worden ^[50]. In dieser Substanzklasse sind viele Verbindungen bekannt, in denen die Molybdänzentren die Oxidationsstufe +II besitzen und durch eine Vierfachbindung miteinander zur $(\text{Mo}_2)^{4+}$ -Einheit verknüpft sind. Eine beliebte Ausgangsverbindung bildet das Dimolybdäntetraacetat $[\text{Mo}_2(\mu\text{-Ac})_4]$. Neben Reaktionen, bei denen die $[\text{Mo}_2(\mu\text{-Ac})_4]$ -Einheit erhalten bleibt, und der Spaltung des Dimeren sind zahlreiche Umsetzungen mit vollständiger oder teilweiser Substitution der Acetatbrücken beschrieben. Garner und Mitarbeitern gelang es 1986, durch die Umsetzung von $[\text{Mo}_2(\mu\text{-Ac})_4]$ mit Trimethyloxoniumtetrafluorborat den Komplex $[\text{Mo}_2(\mu\text{-Ac})_2(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{BF}_4)_2$ (1) zu isolieren ^[51]. Die Struktur von 1, das an jedem Molybdänzentrum drei labile, terminale Acetonitrilliganden enthält, ist in der folgenden Abbildung dargestellt:

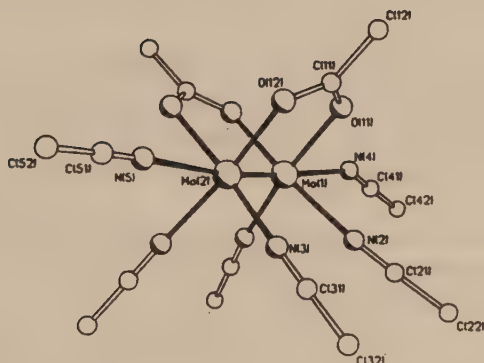
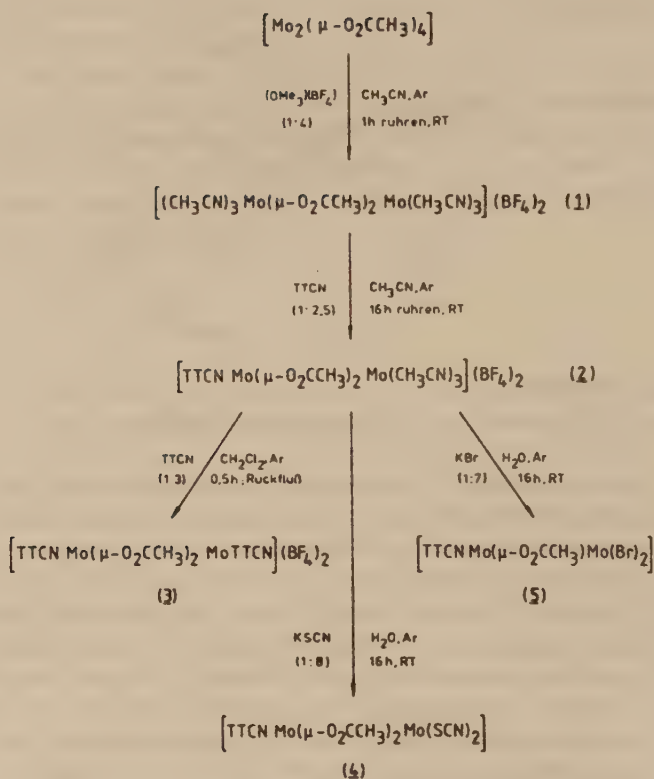


Abbildung 7

Röntgenstruktur von $[\text{Mo}_2(\mu\text{-Ac})_2(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{BF}_4)_2$ (51)

Setzt man 1 mit überschüssigem TTCN um, so erhält man nach zwölfstündigem Rühren in Acetonitril bei 20°C das rot-violette $[\text{Mo}_2(\mu\text{-Ac})_2(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{TTCN})](\text{BF}_4)_2$ (2). Um auch die letzten Acetonitrilliganden gegen TTCN zu substituieren, muß 2 mit einem dreifachen Überschuß TTCN in nicht koordinierendem Dichlormethan 30 Minuten im Rückfluß erhitzt werden. Beim Abkühlen fällt das blau-violette $[\text{Mo}_2(\mu\text{-Ac})_2(\text{TTCN})_2](\text{BF}_4)_2$ (3) aus. Läßt man 2 in wäßriger Lösung mit KSCN oder KBr reagieren, so entstehen die jeweils blauen Verbindungen $[\text{Mo}_2(\mu\text{-Ac})_2(\text{SCN})_2(\text{TTCN})]$ (4) und $[\text{Mo}_2(\mu\text{-Ac})_2(\text{Br})_2(\text{TTCN})]$ (5). Diese Reaktionsfolge ist im folgenden Schema zusammengefaßt.



Ein Vergleich der IR-Spektren der Verbindungen 2, 3, 4 und 5 mit dem des $[\text{Mo}_2(\mu\text{-Ac})_4]$ zeigt, daß die Acetatschwingungen bei gleichen Frequenzen auftreten. Es liegt keine Bande höher als 1500 cm^{-1} (einzähnig gebundenes Acetat), so daß man in Übereinstimmung mit den elementaranalytischen Daten bei allen Substanzen auf den Erhalt der $[\text{Mo}_2(\mu\text{-Ac})_2]$ -Einheit schließen kann. Allerdings ist ohne eine Röntgenstrukturanalyse keine Aussage

darüber möglich, ob die Acetatgruppen - ähnlich der Ausgangsverbindung 1 - in cis- oder in trans-Stellung zueinander angeordnet sind.

Darüberhinaus beobachtet man bei 2 zwei scharfe $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Banden des Acetonitril bei 2205 und 2220 cm^{-1} . Bei Substanz 4 tritt neben den Acetat- und TTCN-Schwingungen bei 2060 cm^{-1} eine sehr starke Bande auf, die der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Schwingung des koordinierten Thiocyanats entspricht.

Die Aufnahme der Elektronenanregungsspektren unter verschiedenen Bedingungen gibt Auskunft sowohl über elektronische als auch chemische Eigenschaften der Verbindungen. Die Tabelle auf der nächsten Seite faßt die Meßdaten zusammen.

Die Banden kleinster Energie (520 bis 590 nm) können in Übereinstimmung mit anderen $(\text{Mo}_2)^{4+}$ -Komplexen dem elektronischen Übergang $\text{Mo-Mo } \delta \rightarrow \delta^*$ zugeordnet werden ⁽⁵⁰⁾.

Vergleicht man die Lagen dieser Banden bei den Verbindungen $[\text{Mo}_2(\mu\text{-Ac})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4]^{2+}$ und $[\text{Mo}_2(\mu\text{-Ac})_2(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}$ (1) miteinander, so stellt man eine Verschiebung zu geringerer Energie fest. Der Grund dafür ist die Schwächung der Metall-Metall-Bindung durch die axiale Koordination zweier Acetonitrilliganden. Die Bindung eines Liganden trans zur Mo-Mo-Vierfachbindung führt zur Schwächung der Metall-Metall- σ -Bindung und somit durch die Vergrößerung des Mo-Mo-Abstandes zur geringeren Überlappung der π - und δ -Orbitale.

Eine Substitution von je drei Acetonitril-Liganden in 1 durch ein TTCN-Molekül bewirkt die Verringerung der Energie des $\delta \rightarrow \delta^*$ -Überganges (Differenz jeweils ca. 10 nm). Dies ist erklärbar durch die im Vergleich zum Acetonitril stärkere π -Akzeptorfähigkeit des TTCN: durch eine π -Rückbindung kommt es zu einer Abnahme der π -Elektronendichte am Molybdän und damit zur Schwächung der Metall-Metall-Bindung. Bei der Koordination starker π -Akzeptorliganden wie CO oder NO ist sogar die Spaltung der Metall-Metall-Bindung zu beobachten ⁽⁵⁰⁾. Unklar bleibt jedoch die große Bindungsschwächung durch die Koordination zweier Thiocyanat- oder Bromid-Liganden in den Substanzen 4 und 5.



Verb.	X	Y	Festkörper- $\lambda_{\max}$ [nm]	Lösungsspektrum $\lambda_{\max}$ [nm] (ϵ)
(51)	$(\text{CH}_3\text{CN})_2$	$(\text{CH}_3\text{CN})_2$		526 (844), 385 (sh) Bed.: CH_3CN , Ar
<u>1</u> (51)	$(\text{CH}_3\text{CN})_2$	$(\text{CH}_3\text{CN})_2$		531 (925), 395 (sh) Bed.: CH_3CN , Ar
<u>2</u>	TTCN	$(\text{CH}_3\text{CN})_2$	545, 417 (Verreibung) 590 " (KBr-Preßling)	537 (1100), 380 (sh) Bed.: CH_3CN , Ar ^{a)}
<u>3</u>	TTCN	TTCN	555 (KBr, frisch) 592 " (nach 30 min)	550 (990), 350 (sh) Bed.: Aceton, Ar ^{b)}
<u>4</u>	TTCN	$(\text{SCN})_2$	586 (KBr-Preßling)	590 (1220), 466 ^{c)} Bed.: Aceton, Ar 586 (765) Bed.: CH_3CN , Ar 552 Bed.: nach 1 h 450 ^{d)} Bed.: an der Luft
<u>5</u>	TTCN	$(\text{Br})_2$	594, 422 (Verreibung) 596 (KBr-Preßling)	533, 380 (sh) ^{e)} Bed.: CH_3CN , Ar

^{a)} langsame Zersetzung

^{b)} Zersetzung an der Luft

^{c)} Zersetzung an der Luft innerhalb von 12 Stunden

^{d)} Zersetzung an der Luft und unter Argon

^{e)} schnelle Zersetzung innerhalb weniger Minuten

^{f)} Veränderung als KBr-Preßling

Die Meßergebnisse machen eine ausführliche Diskussion der einzelnen Verbindungen erforderlich.

$[Mo_2(\mu-Ac)_2(TTCN)(CH_3CN)_2](BF_4)_2$ (2):

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität im Temperaturbereich 100 - 300 K zeigt den Diamagnetismus der Verbindung. Dies steht im Einklang mit der Annahme einer Molybdän(II)-Molybdän(II)-Vierfachbindung.

Bei der cyclovoltammetrischen Untersuchung erkennt man lediglich zwei irreversible Elektronenübergänge. Das Verhältnis der Peakströme zueinander verändert sich im Verlauf der Zeit, was darauf schließen läßt, daß sich die Substanz langsam zersetzt. Ein weiteres Indiz hierfür ist die Abhängigkeit des zweiten Reduktionsübergangs vom Lösungsmittel. Dies steht auch im Einklang mit der bei spektroskopischen Untersuchungen gemachten Beobachtung (siehe letzte Tabelle).

Lösungsmittel	$E_{p,red1}$	$E_{p,red2}$
	(jeweils in [V vs. Fc^+/Fc]; $v = 100$ mV/s)	
CH_3CN	-1,54	-1,72
CH_2Cl_2	-1,46	-1,91

Die Substanz läßt sich also nicht reversibel oxidieren oder reduzieren.

Die Elektronenanregungsspektren einer frisch angesetzten Lösung und einer Verreibung von 2 unterscheiden sich nicht signifikant voneinander. Wird das Spektrum allerdings in einem KBr-Preßling aufgenommen, so verschiebt sich das Absorptionsmaximum von 545 nm auf 590 nm, und die Substanz wird blau. Dies läßt auf einen Reaktion von 2 mit überschüssigem Bromid schließen, die zur präparativen Darstellung von 5 ausgenutzt werden kann.

$[Mo_2(\mu-Ac)_2(TTCN)_2](BF_4)_2$ (3):

Bei der Darstellung von 3 fällt auf, daß zur Substitution der letzten drei Acetonitrilliganden ein großer Überschuß TTCN und

erhöhte Temperaturen erforderlich sind. Dies weist bereits auf die Schwierigkeiten hin, an einer $(\text{Mo}_2)^{4+}$ -Einheit zwei facial koordinierende dreizählige Liganden zu binden. Aufgrund der notwendigen Besetzung beider axialer Positionen muß es dabei zur Schwächung der Metall-Metall-Vierfachbindung kommen. In diesem Zusammenhang sei auch erwähnt, daß die magnetische Messung einen temperaturabhängigen paramagnetischen Anteil zeigt. Pro Molybdänkern wird ein magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 1,4$ B. M. (100 K) und $\mu_{\text{eff}} = 2,18$ B. M. (293 K) berechnet. Dies kann entweder auf paramagnetische Verunreinigungen oder auf eine strukturbedingte teilweise Aufhebung der Metall-Metall-Vierfachbindung zurückzuführen sein.

Bei der Aufnahme eines Festkörper-Reflexionsspektrums im KBr-Preßling erkennt man weiterhin an der Verschiebung des Absorptionsmaximums von 555 nm nach 590 nm die langsame Zersetzung der Substanz (innerhalb 30 Minuten).

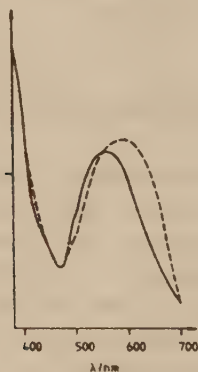


Abbildung 8

Reflexionsspektrum (KBr) von 3

(----) nach 30 Minuten

Wegen der Bandenlage kann man darauf schließen, daß die Verbindung 5 entsteht. Das bedeutet, daß ein TTCN-Molekül durch überschüssiges Bromid wieder abgespalten wird. Diese Daten sind Indizien dafür, daß der zweite TTCN-Ligand nur relativ schwach gebunden sein dürfte.

In der Literatur ist bisher nur eine Röntgenstrukturanalyse einer $(\text{Mo}_2)^{4+}$ -Einheit mit zwei potentiell dreizähligen, facial koordinierenden Liganden beschrieben ⁽⁵²⁾.

In dem Komplex $[\text{Mo}_2(\mu\text{-Ac})_2((\text{pz})_3\text{BH})_2]$ (mit $(\text{pz})_3\text{BH}$ = Trispyrazolylborat) werden zwei dreizählige Stickstoffdonorliganden koordiniert. Die Strukturanalyse ergibt aber, daß nur ein Ligand dreizählig, der andere nur zweizählig komplexiert. Der Mo-N₃-Abstand ist zudem gegenüber den Mo-N_{eq}-Werten wesentlich verlängert. Leider werden in dieser Veröffentlichung keine Angaben über das Absorptionsspektrum und die magnetischen Eigenschaften der Verbindung gemacht.

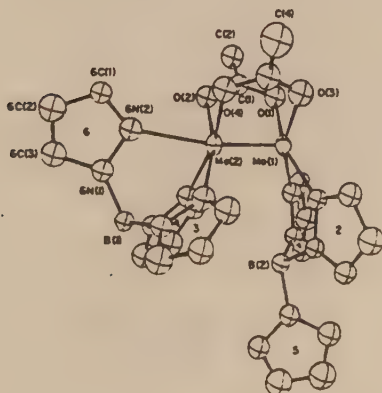


Abbildung 9

Röntgenstruktur von $[\text{Mo}_2(\mu\text{-Ac})_2((\text{pz})_3\text{BH})_2]$ ⁽⁵²⁾

Es ist zwar denkbar, daß TTCN in Verbindung 3 auch nur als zweizähniger Ligand auftritt ⁽¹⁴³⁾, aber aufgrund der Ringkonfiguration des TTCN ⁽¹²⁾ ist dies unwahrscheinlich.

Bei der cyclovoltammetrischen Untersuchung von 3 in Aceton ist im Potentialbereich von +1,7 bis -1,7 V vs. Ag/AgCl/ges.LiCl/-EtOH-Referenzelektrode kein reversibler Redoxprozeß zu beobachten. Lediglich je ein irreversibler Oxidations- und Reduktionsübergang bei $E_{p,ox} = +0,74$ V vs. Fc'/Fc und $E_{p,red} = -1,39$ V vs. Fc'/Fc ($v = 100$ mV/s) ist zu erkennen.

Bei der Einwirkung von Luftsauerstoff auf eine acetonische Komplexlösung ändert sich die Farbe von violett nach dunkelgelb.

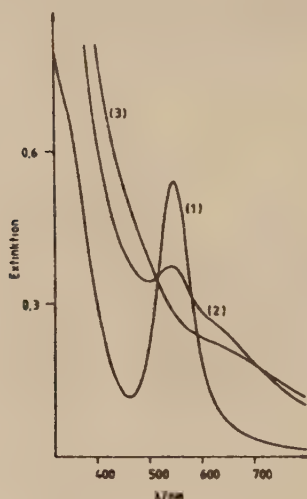


Abbildung 10

- 3 in Aceton (1) unter Argon
(2) nach 10 Minuten Luftzutritt
(3) nach 60 Minuten Luftzutritt

Die charakteristische Bande der $(Mo_2)^{4+}$ -Einheit bei 550 nm verschwindet, und es entsteht eine breite Charge-Transfer-Bande. Aus der gelben Lösung konnte kein sauberes Produkt isoliert werden.

$[Mo_2(\mu-Ac)_2(TTCN)(SCN)_2]$ (4):

Eine bemerkenswerte Eigenschaft dieser Verbindung ist ihre Reaktion mit Acetonitril und Luftsauerstoff.

Bei der Aufnahme des Elektronenanregungsspektrums in Acetonitril unter Argon kann man eine Verschiebung der Bande von 586 nm nach 552 nm und eine Erhöhung der Absorption um ca. 20% beobachten. Dies muß auf die Reaktion von 4 mit dem möglicherweise koordinierenden Acetonitril zurückzuführen sein. Diese Zersetzung ist nach einer Stunde vollständig beendet. In Aceton ist 4 hingegen unter Argon mehrere Tage stabil.

Ermöglicht man den Zutritt von Luftsauerstoff zur Acetonitril-Lösung, so tritt neben der Verschiebung der Bande bei 586 nm eine Absorptionsabnahme auf. Gleichzeitig entsteht ein neues Absorptionsmaximum bei 450 nm, und die blaue Lösung wird orange. Nach etwa fünf Stunden ist dieser Prozeß abgeschlossen. Es laufen also hier mindestens zwei sich überlagernde Reaktionen - mit Acetonitril und Luftsauerstoff - ab. Über die Reaktionsfolge und die Produkte kann mit den vorliegenden Daten keine Aussage gemacht werden.

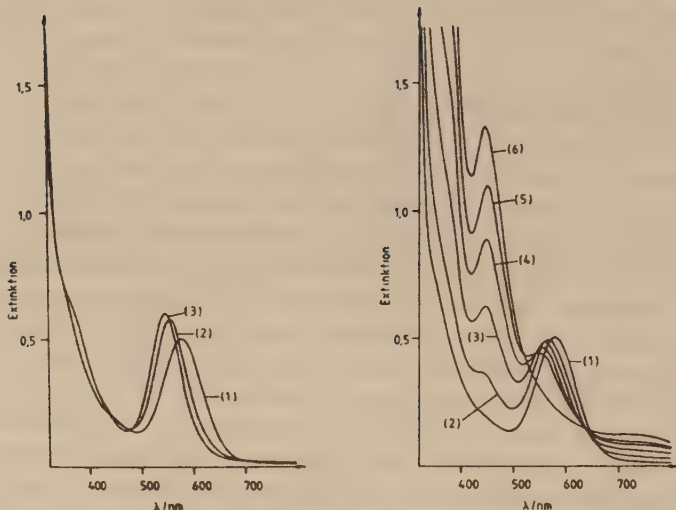


Abbildung 11

a) 4 in CH_3CN unter Argon

- (1) nach 1 min
- (2) nach 10 min
- (3) nach 60 min

b) 4 in CH_3CN

- (1) nach 1 min unter Argon
- (2) nach 10 min Luftzutritt
- (3) nach 20 min Luftzutritt
- (4) nach 40 min Luftzutritt
- (5) nach 60 min Luftzutritt
- (6) nach 5 h Luftzutritt

Beim Eintritt von Luftsauerstoff in die Lösung von 4 in Aceton scheint eine saubere Reaktion stattzufinden. Während die Bande bei 590 nm langsam abnimmt, entsteht ein neues Absorptionsmaximum bei 466 nm.

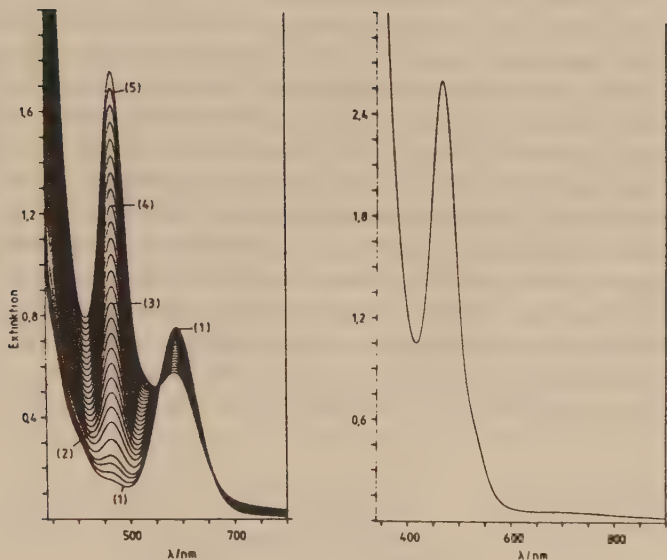


Abbildung 12

a) 4 in Aceton

- (1) unter Argon
- (2) nach 1 h Luftzutritt
- (3) nach 2 h Luftzutritt
- (4) nach 3 h Luftzutritt
- (5) nach 4 h Luftzutritt

b) 4 in Aceton

Endprodukt nach 10 h Luft-
zutritt

$[Mo_2(\mu-Ac)_2(TTCN)(Br)_2]$ (5):

Ein Vergleich der Absorptionsbanden des Festkörper-Reflexionspektrums und des Lösungsspektrums zeigt, daß 5 sich innerhalb weniger Minuten in Acetonitril zersetzt. Die Absorptionsmaxima stimmen dabei gut mit den Werten der Substanz 2 überein. Die Bromoliganden werden demnach in Umkehrung der Bildungsreaktion durch überschüssiges Acetonitril wieder substituiert. Da 5

sich weder in Dichlormethan noch in Aceton löst, ist ein Vergleich mit nicht koordinierenden Lösungsmitteln nicht möglich. Die magnetische Messung macht deutlich, daß die Substanz nicht, wie für eine Mo-Mo-Vierfachbindung erwartet, diamagnetisch ist. Man findet einen temperaturabhängigen Paramagnetismus ($\mu_{eff} = 2,3$ B. M. (100 K), $\mu_{eff} = 3,8$ B. M. (300 K), jeweils pro Molybdän-Kern). Dies kann entweder auf Verunreinigungen oder auf strukturelle Gründe zurückzuführen sein. So lassen sich ähnlich der Verbindung $[\text{Mo}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{EtCN})_2\text{Cl}_2] \cdot [\text{Mo}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{EtCN})\text{Cl}]$ ⁽⁵²⁾ intermolekulare Wechselwirkungen zwischen zwei oder mehreren Dimeren vorstellen, die zu einer teilweisen Aufhebung der Vierfachbindung und intermolekularen Kopplungen führen können.

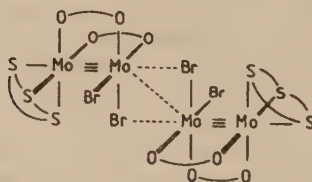


Abbildung 13
mögliche Struktur von 5

Abschließend sei bemerkt, daß die Sauerstoffoxidation dieser Verbindungen eine Möglichkeit darstellt, bioanorganisch relevante Molybdän(IV,V,VI)-Spezies zu isolieren.

3.4 Komplexe des TTCN mit Mangan und Rhenium

3.4.1 Mangan

Bemerkenswerterweise konnte trotz zahlreicher Versuche kein Mangan-TTCN-Komplex isoliert werden. Umsetzungen mit Mangan in den Oxidationsstufen 0, I, II, III ($\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$, Mn^{II} -Salze, Mn^{III} -Acetat) in verschiedenen Lösungsmitteln und unter unterschiedlichen Bedingungen führten nicht zum Erfolg.

Auch in der Literatur sind nur wenige Mangan(I)-Komplexe mit einzähnigen und keine mit mehrzähnigen Thioetherliganden beschrieben. Die Wechselwirkung von Mangan(II) mit Thioethern wird als "sehr schwach" charakterisiert; Verbindungen mit höherwertigem Mangan sind nicht bekannt. Dies läßt darauf schließen, daß TTCN auch im Falle des Metallzentrums Mangan als typischer schwacher Thioetherligand fungiert.

3.4.2 Rhenium

In der Rhenium-Schwefel-Chemie sind zwar zahlreiche Thiolat- und Sulfido-, aber nur wenige Thioetherkomplexe dargestellt worden [5,54,55].

Die Thioetherliganden treten hierin lediglich einzähnig auf. Erstmalig gelang nun durch die Umsetzung von $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ mit TTCN die Stabilisierung einer dreizähnigen Thioether-Rhenium-Verbindung im $[\text{Re}(\text{TTCN})(\text{CO})_3]^+$ -Kation.

Im Festkörper-IR-Spektrum (KBr-Preßling) dieser Substanz beobachtet man neben CH-Schwingungen des TTCN und Anionenbanden zwei starke CO-Valenzschwingungen ($2010, 1960-1900 \text{ cm}^{-1}$). Gegenüber denen des isostrukturellen $[\text{Mo}(\text{TTCN})(\text{CO})_3]$ sind diese um ca. 110 bzw. 150 cm^{-1} zu höherer Energie verschoben. Ein Vergleich der CO-Frequenzen mit denen des $[\text{Re}(\text{TACN})(\text{CO})_3]^+$ läßt ebenfalls eine deutliche Differenz erkennen:

Verbindung	$\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]	
$[\text{Mo}(\text{TTCN})(\text{CO})_3]$	1900	1790
$[\text{Mo}(\text{TACN})(\text{CO})_3]$	1850	1740
$[\text{Re}(\text{TTCN})(\text{CO})_3]^+$	2010	1960
$[\text{Re}(\text{TACN})(\text{CO})_3]^+$	2000	1870

Bei beiden d^6 -low-spin-Systemen, Molybdän(0) und Rhenium(I), bewirkt der Austausch von TACN gegen den Schwefelliganden TTCN eine ähnliche Verschiebung der CO-Frequenzen zu höherer Energie. Dies ist auf die Abnahme der Metall-Kohlenstoff-Bindungsstärke aufgrund der π -Akzeptorfähigkeit des Thioetherliganden zurückzuführen.

Da sowohl von $[\text{Re}(\text{TTCN})(\text{CO})_3]^+$ als auch von $[\text{Re}(\text{TACN})(\text{CO})_3]^+$ Röntgenstrukturanalysen gelöst werden konnten ^[61], ist die Diskussion der wichtigsten Bindungslängen interessant. Beim $[\text{Re}(\text{TACN})(\text{CO})_3]^+$ liegt ein mittlerer Rhenium-Stickstoff-Abstand von 2,20 Å und ein mittlerer Rhenium-Kohlenstoff-Abstand von 1,92 Å vor ^[56]. Die Re-C-Bindung besitzt demnach Doppelbindungscharakter ^[57]. Der Re-S-Abstand ist im $[\text{Re}(\text{TTCN})(\text{CO})_3]^+$ mit 2,46 Å vergleichbar mit der Re-S-Bindungslänge im Komplex $[\text{Re}(\text{TASN})(\text{CO})_3]^+$ (TASN = 1-Thia-4,7-diazacyclononan; $d(\text{Re-S}) = 2,44$ Å ^[58]). Die Differenz von 0,02 Å kann durch die unterschiedliche Ringgröße und durch eine Verzerrung im TASN erklärt werden. Weitere Rhenium(I)-Schwefel-Abstände sind in der Literatur bisher nicht beschrieben.

Der mittlere Re-C-Abstand ist im $[\text{Re}(\text{TTCN})(\text{CO})_3]^+$ mit 1,95 Å um etwa 0,03 Å länger als im $[\text{Re}(\text{TACN})(\text{CO})_3]^+$. Diese Differenz ist auf eine Schwächung der Metall-Kohlenstoff-Bindung durch die π -Akzeptorfähigkeit der Schwefelliganden zurückzuführen und steht im Einklang mit IR-spektroskopischen Daten.

ter Wasserstoffperoxidlösung kommt es unter Ligandenoxidation zur Zersetzung. Aus dem Reaktionsgemisch wird das cyclische Trisulfon isoliert. Auch die Nitrosierung findet trotz mehrtägigen Erhitzens im Rückfluß mit zehnfachem Überschuß an Nitrosyltetrafluoroborat nicht statt. Erstaunlicherweise ist der TTCN-Komplex gegenüber dem $[\text{Re}(\text{TACN})(\text{CO})_3]^+$ sehr reaktionsträge, was aufgrund des längeren Metall-Kohlenstoff-Abstandes nicht zu erwarten war.

Bei einer cyclovoltammetrischen Untersuchung des Komplexes $[\text{Re}(\text{TTCN})(\text{CO})_3]^+$ in Acetonitril im Potentialbereich +2,0 bis -2,0 V (vs. Ag/AgCl/ges.LiCl/EtOH-Referenzelektrode) tritt bei einem Potential von $E_{p,\text{red}} = -2,29 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$ ($v = 100 \text{ mV/s}$) eine irreversible Reduktion auf. Der Wert der Peakstromfunktion $c.f._{\text{red}}$ beträgt $77 [\mu\text{A} \cdot \text{V}^{-1/2} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{L}]$ und deutet damit auf einen Ein-Elektronen-Übergang. $[\text{Re}(\text{TACN})(\text{CO})_3]^+$ ist in dem untersuchten Potentialbereich elektrochemisch inaktiv ^[56]. Vermutlich kommt es durch die Stabilisierung niedriger Oxidationsstufen durch den Liganden TTCN zur irreversiblen Reduktion zum Rhenium(0).

3.5 Komplexe des TTCN mit Eisen

Obwohl die Eisen-Schwefel-Chemie eine große Bedeutung besitzt (z. B. sulfidische Eisenerze, Eisen-Schwefel-Proteine), konnten bisher nur sehr wenige Eisen-Thioether-Komplexe isoliert werden. Dies führt man darauf zurück, daß Thioether als schwache Liganden angesehen werden ⁽⁸⁾. Wie verhält sich nun TTCN gegenüber einem Eisen-Zentralatom? ^[59,60]

3.5.1 Mono- und Bis-TTCN-Komplexe

Setzt man TTCN in Methanol mit äquimolaren Mengen $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ um, so fällt sofort das rote $[\text{Fe}(\text{TTCN})\text{Cl}_2]$ aus. Die Messung der magnetischen Suszeptibilität im Temperaturbereich 98–293 K zeigt den Paramagnetismus der Substanz. Das temperaturunabhängige magnetische Moment von 5,92 B. M. ist typisch für eine d^5 -high-spin-Elektronenkonfiguration. Ein Vergleich der Elektronenanregungsspektren im festen und gelösten Zustand läßt darauf schließen, daß $[\text{Fe}(\text{TTCN})\text{Cl}_2]$ mit dem Lösungsmittel Acetonitril reagiert. (Reflexionsspektrum/KBr-Preßling: 620 nm (sh), 491 nm, 457 nm; Lösungsspektrum/ CH_3CN : 457 nm, 360 nm, 314 nm, 265 nm). Die Intensität der Bande bei 457 nm nimmt im Lösungsspektrum innerhalb weniger Stunden stark ab. Die Versuche, den Komplex $[\text{Fe}(\text{TTCN})\text{Cl}_2]$ in Analogie zum $[\text{Fe}(\text{TACN})\text{Cl}_2]$ zu hydrolysieren, führen jeweils zur vollständigen Zersetzung. Aus dem Reaktionsgemisch kann der freie Ligand isoliert werden.

Bei der Reaktion von $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit zweifachem Überschuß TTCN entsteht das violette $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2](\text{ClO}_4)_2$. Die Substanz kann aus Wasser umkristallisiert und als Hexafluorophosphatsalz gefällt werden. Setzt man $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ als Ausgangssubstanz ein, so wird das Eisen(III)-Zentrum durch den Liganden reduziert, und es entsteht wiederum der Eisen(II)-bis-Komplex. Von geeigneten Kristallen des Hexafluorophosphatsalzes konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden:

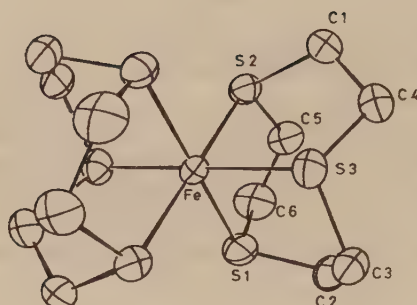


Abbildung 15

Röntgenstruktur von $[Fe(TTCN)_2](PF_6)_2$

Das Eisen-Zentralatom wird nahezu ideal oktaedrisch von sechs Schwefelatomen zweier facial koordinierter Liganden umgeben. Die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel sind im folgenden aufgelistet:

Fe-S(1)	2,251(1) Å
Fe-S(2)	2,241(1) Å
Fe-S(3)	2,259(1) Å
S(1)-Fe-S(1A)	178,3(9)°
S(1)-Fe-S(2)	89,7(1)°
S(1)-Fe-S(2A)	90,3(1)°
S(1)-Fe-S(3)	90,8(1)°
S(1)-Fe-S(3A)	89,2(1)°

Der mittlere Fe-S-Abstand beträgt also 2,250 Å und der S-Fe-S-Winkel im Durchschnitt 90°. Vergleicht man die durchschnittliche Metall-Schwefel-Bindungslänge mit der anderer $[M(TTCN)_2]^{2+}$ -Verbindungen (M = Co: 2,321 Å / Ni: 2,386 Å / Cu: 2,435 Å) ^[12], so erkennt man folgende Reihenfolge:



Dies stimmt mit den anwachsenden Ionenradien von low-spin-Fe(II) < low-spin-Co(II) < Ni(II) < Cu(II) bei oktaedrischer Koordination überein ⁽³⁰⁾ .

Bisher sind nur wenige Röntgenstrukturanalysen anderer FeS₆-Polyeder publiziert worden. Im [Fe(DMTF)₆](ClO₄)₂ (DMTF = N,N-Dimethylthioformamid) ⁽⁴²⁾ und im [Fe(DMTU)₆](BF₄)₂·DMTU (DMTU = N,N-Dimethylthioharnstoff) ⁽⁴³⁾ ist der Fe-S-Abstand mit durchschnittlich 2,542 Å bzw. 2,569 Å wesentlich länger als im [Fe(TTCN)₂](PF₆)₂. Dies ist dadurch zu erklären, daß in diesen Komplexen eine Eisen(II)-high-spin-Elektronenkonfiguration vorliegt. [Fe(TTCN)₂]²⁺ ist also die einzige bekannte low-spin-Eisen(II)-Verbindung mit FeS₆-Einheit. Andere Eisen(II)-Hexathioetherkomplexe, zum Beispiel [Fe^{II}(dibenzo[18]kroneS₆)]²⁺ ⁽⁴⁴⁾ und [Fe([12]aneS₃)₂]²⁺ ⁽⁴⁵⁾ , konnten aufgrund ihrer leichten Zersetzung nicht charakterisiert werden.

Aus Messungen der magnetischen Suszeptibilität fester Proben des [Fe(TTCN)₂]₂X₂ (X = ClO₄⁻, PF₆⁻) im Temperaturbereich 98 - 293 K lassen sich kleine temperaturabhängige effektive magnetische Momente zwischen 0,5 und 2,6 B. M. berechnen. Diese Werte sind von der Probendarstellung abhängig und weisen entweder auf kleine Verunreinigungen an Eisen(III) oder auf ein Singulett-Triplett-Spingleichgewicht hin. [Fe(TACN)₂]Br₂·3H₂O ist diamagnetisch. Durch das Entfernen von Kristallwasser wird die Substanz allerdings paramagnetisch, und es liegt ein spin-crossover-Verhalten vor ⁽⁴⁶⁾ .

Die Aufnahme von NMR-Spektren des [Fe(TTCN)₂]²⁺ zeigt, daß die Verbindung in gelöstem Zustand bei Raumtemperatur diamagnetisch ist.

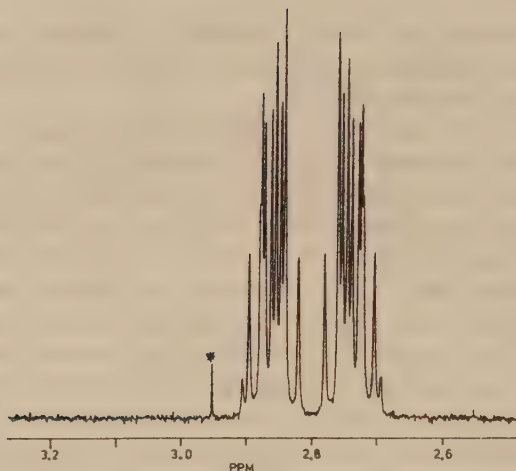


Abbildung 16

^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ (= Verunreinigung)*

Im 400 MHz ^1H -NMR-Spektrum beobachtet man zwei symmetrische Signalgruppen bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 2,91$ - $2,82$ und $2,76$ - $2,69$ ppm. Sie entsprechen den jeweils zwölf Methylenprotonen in axialer und equatorialer Position der beiden koordinierten TTCN-Liganden. Die Differenz der chemischen Verschiebung kommt durch die unterschiedliche Orientierung zum Eisen(II)-Zentrum und die damit verbundene Aufhebung der magnetischen Äquivalenz zustande. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt ein Signal der Methylen-Kohlenstoffatome bei $\delta = 36,58$ ppm ⁽⁶⁰⁾.

Im Elektronenanregungsspektrum des $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ liegen zwei d-d-Absorptionsmaxima vor: 523 nm ($\epsilon = 53 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und 395 nm ($\epsilon = 52 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

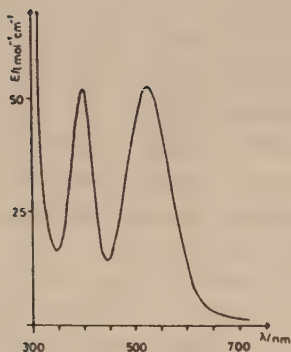


Abbildung 17

Elektronenanregungsspektrum von $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ in H_2O

Im oktaedrischen Ligandenfeld kann man diese Banden für ein d⁶-low-spin-System den elektronischen Übergängen ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}$ (523 nm) und ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{2g}$ (395 nm) zuordnen. Mit der Annahme $C = 4B$ lassen sich mit den Gleichungen

$${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g} = 10Dq - C$$

$${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{2g} = 10Dq + 16 B - C$$

die Ligandenfeldstärke $10Dq$ und der Racah-Parameter B berechnen: [59,67]

Komplex	$10Dq$ [cm^{-1}]	B [cm^{-1}]
$[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{2+}$	20670	387
$[\text{Fe}(\text{TACN})_2]^{2+}$	18940	575

Eine Gegenüberstellung der Ligandenfeldparameter der Komplexe $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ und $[\text{Fe}(\text{TACN})_2]^{2+}$ zeigt, daß TTCN bei der Koordination am Eisen(II)-Zentrum sogar ein stärkerer Ligand als sein

Amin-Analogon TACN ist. Dies ist für einen Thioether sehr ungewöhnlich und erklärt die große Stabilität dieses einzigartigen FeS_4 -low-spin-Komplexes. Der niedrige B-Wert spiegelt die größere Kovalenz der Fe-S- im Vergleich zur Fe-N-Bindung wider und deutet auf einen π -Bindungsanteil im $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{2+}$, was für die Stabilität des Komplexes mitverantwortlich ist.

Bei der cyclovoltammetrischen Untersuchung des $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ in Acetonitril im Potentialbereich von +2,0 bis -1,6 V (vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{ges. LiCl}/\text{EtOH}$ -Referenzelektrode) erkennt man einen reversiblen Einelektronenübergang bei $E^0 = +0,98$ V vs. Fc^+/Fc . Bei einem Potential von $E_{p,\text{red}} = -1,93$ V vs. Fc^+/Fc wird die Verbindung irreversibel reduziert, was zur Folge hat, daß keine erneute Oxidation stattfindet.

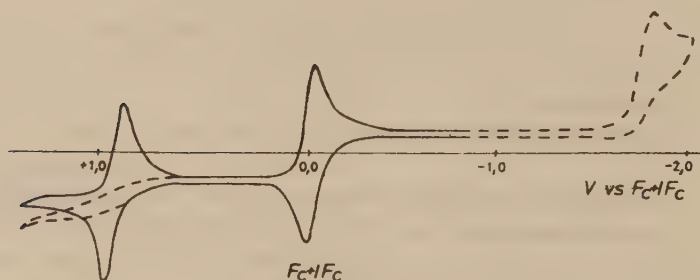


Abbildung 18

Cyclovoltammogramm von $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ in CH_3CN

Da sowohl $[\text{Ni}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ als auch der freie Ligand TTCN bei ähnlichem Potential wie $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ oxidiert werden:

$[\text{Ni}(\text{TTCN})_2]^{2+}$: $E^0 = +0,97$ V vs. Fc^+/Fc , quasi-rev.

TTCN: $E_{p,\text{ox}} = +0,99$ V vs. Fc^+/Fc , irrev.

stellt sich die Frage, ob die Oxidation metallzentriert ist oder am Liganden stattfindet. Zur Klärung bedarf es der präparativen Darstellung und Charakterisierung des Oxidationsproduktes.

3.5.1.1 Oxidation des $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ mit Bleidioxid

Versetzt man eine Lösung von $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ in 2 N Schwefelsäure mit überschüssigem Blei(IV)-oxid, so entsteht nach zehnmütigem Rühren eine dunkelgrüne Lösung, aus der durch Zugabe von Natriumperchlorat oder Natriumhexafluorophosphat ein grüner Feststoff ausgefällt werden kann. In trockenem Zustand ist dieser als *Perchloratsalz extrem explosiv!*

Als ein Feststoff zersetzt sich die Substanz selbst in getrockneter Argonatmosphäre innerhalb weniger Tage unter Bildung des Fe(II)-Komplexes $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{2+}$. In Acetonitril erfolgt diese Reduktion innerhalb 2 Stunden. Eine 10^{-3} -molare wäßrige Lösung ist bei pH 6 nur etwa 5 Minuten, bei pH 1 etwa eine Stunde stabil. Es kommt zur Oxidation des Wassers. Die Verbindung wird bei Reaktion mit Wasserstoffperoxid quantitativ zum $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ reduziert.

Nimmt man von einer frischen Lösung der grünen Substanz ein Cyclovoltammogramm auf, so erkennt man das gleiche Redoxverhalten wie beim $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{2+}$. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß es sich um das gewünschte Oxidationsprodukt handelt ($E^0 = +0,98$ V vs. Fc^0/Fc).

Die magnetische Messung ergibt ein temperaturabhängiges effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 2,09$ B. M. (110 K) und 2,46 B. M. (293 K). Für Eisen(III)-low-spin-Komplexe im oktaedrischen Ligandenfeld ist die Temperaturabhängigkeit des effektiven magnetischen Momentes eine Funktion der Spin-Bahn-Kopplungsparameter. Man erwartet daher Werte zwischen 1,73 (spin-only-Wert) und 2,5 B. M. ⁽⁶⁰⁾. Das Ergebnis der Magnetmessung steht also mit der Annahme in Einklang, daß es sich bei der grünen Verbindung um $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{3+}$, einen sechsfach koordinierten Eisen(III)-low-spin-Komplex, handelt.

Das Elektronenanregungsspektrum des $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ in einer frischen Acetonitril-Lösung ist identisch mit dem Festkörper-Reflexionsspektrum der Verbindung und zeigt folgende Banden: 634 nm ($\epsilon = 700 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 587 (sh), 498 (sh), 458 (520), 340 (7600).

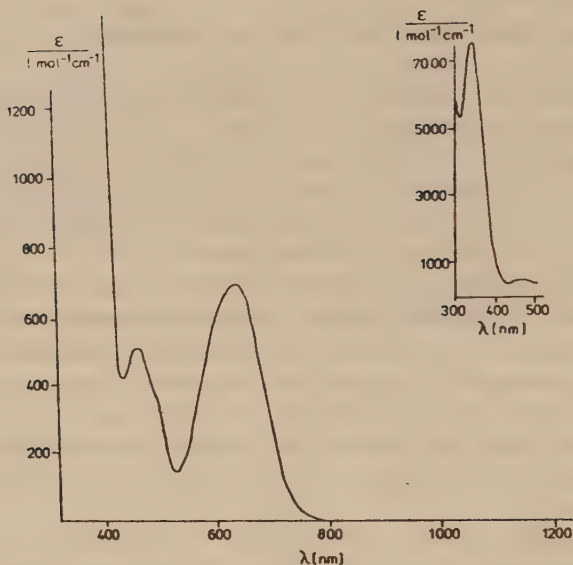


Abbildung 19

Elektronenanregungsspektrum von $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ in CH_3CN

Ein d^5 -low-spin-System mit O_h -Symmetrie ist ungewöhnlich und besitzt den Grundzustand ${}^2T_{2g}$. Als Beispiel für diese Elektronenkonfiguration ist das Spektrum des $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ intensiv untersucht worden ^[69]. In Analogie hierzu können für die Banden des $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ folgende Zuordnungen vorgenommen werden:

634 nm :	${}^2T_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$
587 nm :	${}^2T_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$
498 nm :	${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2A_{2g} / {}^2T_{1g}$
458 nm :	${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$

Beim Absorptionsmaximum bei 340 nm handelt es sich wahrscheinlich um eine Metall- $\rightarrow$ Ligand Charge-Transfer-Bande. Die Abweichungen vom Spektrum des $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ kann man auf eine Symmetrieeinridrigung im FeS_6 -Polyeder zururckfuhren.

In den folgenden Abbildungen sind die gemessenen Mößbauer-Spektren und die angepaßten Quadrupoldubletts der Verbindungen $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2](\text{PF}_6)_2$ dargestellt (60) .

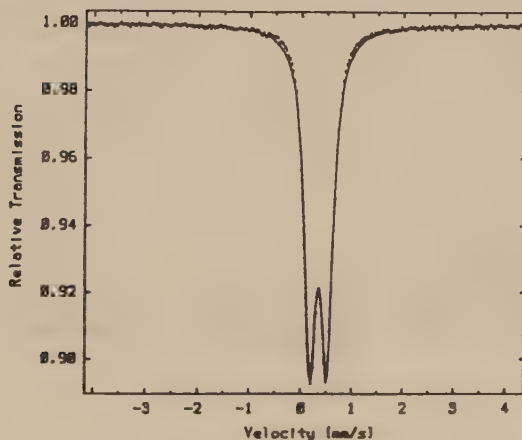


Abbildung 20a

Mößbauer-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ bei 4,2 K

(Die durchgezogene Linie entspricht der besten Anpassung)

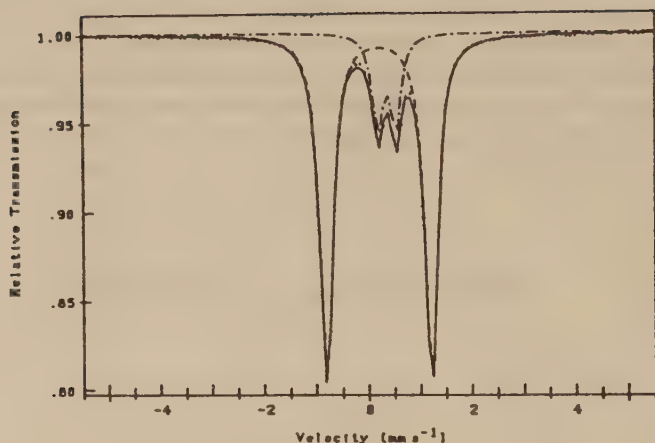


Abbildung 20b

Mössbauer-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2](\text{PF}_6)_3$ bei 4,2 K

(Die Probe enthält Verunreinigungen des Fe^{II} -Komplexes)

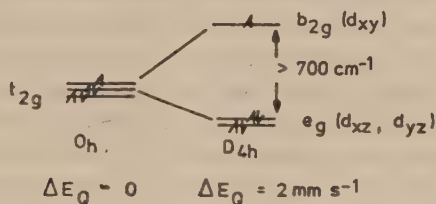
Obwohl die Probe des $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2](\text{PF}_6)_3$ in einer Argon-Atmosphäre aufbewahrt wurde, liegt bereits nach einer Woche 20% $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ vor. Nach weiteren zwei Wochen ist dieser Anteil auf 30% angestiegen.

Die Isomerieverschiebung (δ relativ zu α -Fe bei Raumtemperatur) und die Quadrupolaufspaltung (ΔE_Q) des $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ sind typisch für sechsfach koordiniertes low-spin-Eisen(II) ^[70]. Beispielsweise liegen die Werte des Hämerythrin-Eisen im CO-Myoglobin mit $\delta = 0,266 \text{ mm/s}$ (4,2 K) und $\Delta E_Q = 0,363 \text{ mm/s}$ in der gleichen Größenordnung wie beim $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ ^[71].

Die folgende Tabelle faßt die Isomerieverschiebungen und Quadrupolaufspaltungen der Komplexe $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ und $[\text{Fe}(\text{TACN})_2]^{3+}$ zusammen:

Verbindung	T [K]	δ [mm/s]	ΔE_q [mm/s]
$[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{3+}$	4,2	0,35	0,33
	77	0,34	0,33
	293	0,27	0,32
$[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{3+}$	4,2	0,20	2,02
	293	0,11	1,91
$[\text{Fe}(\text{TACN})_2]^{3+}$	298	-0,02	0,98

Wird aus den t_{2g} -Orbitalen des $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ ein Elektron entfernt, so kommt man zu den mit fünf Elektronen besetzten t_{2g} -Orbitalen des $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{3+}$. Liegt eine regelmäßige oktaedrische Koordination (O_h -Symmetrie) vor, so sollten diese Elektronen auf die drei Orbitale gleich verteilt sein. Dies hätte zur Folge, daß die Quadrupolaufspaltung bei 300 K sehr klein ist. Beispielsweise ist dies bei $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ der Fall ($\Delta E_q = 0,5$ mm/s ⁽⁷²⁾). Beim $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ erkennt man demgegenüber eine relativ große, temperaturabhängige Quadrupolaufspaltung ($\Delta E_q \approx 2,0$ mm/s). Aus diesen Daten kann man den Schluß ziehen, daß es durch eine Symmetrierniedrigung ($O_h \rightarrow D_{4h}$) zu einer Aufspaltung der t_{2g} -Orbitale um etwa 700 cm^{-1} kommt. Es sollte demnach beim $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ ein gestrecktes FeS_6 -Oktaeder vorliegen.



Beim $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ handelt es sich also um eines der wenigen Beispiele für einen bei 300 K statisch Jahn-Teller-verzerrten t_{2g}^3 -Komplex. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die t_{2g} -Orbitale durch die Koordination der TTCN-Thioether als σ -Donoren mit π -Akzeptoreigenschaften zu bindenden Orbitalen werden. Beim Vorliegen reiner σ -Donorliganden haben sie demgegenüber lediglich nichtbindenden Charakter, was eine dynamische Jahn-Teller-

Verzerrung bewirkt. Hiermit stehen auch die experimentellen Daten des $[\text{Fe}(\text{TACN})_2]^{3+}$ in Einklang ⁽⁷²⁾.

Ein Vergleich der Isomerieverschiebungen des $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ und des $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ ($\delta = 0,15 \text{ mm/s}$ bei 4,2 K) zeigt ebenfalls, daß der Eisen(III)-Komplex einen low-spin-Grundzustand haben muß. Durch die Oxidation des Eisen(II) kommt es zur Vergrößerung der Ladungsdichte am Eisenkern und somit zur Abnahme der Isomerieverschiebung.

Bei der Aufnahme eines Elektronenspinresonanzspektrums des $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ erhält man ein Resonanzsignal. In gefrorener Acetonitril-Lösung ($T = 130 \text{ K}$) ergeben sich tetragonale g -Werte von $g(\parallel) = 1,867$ und $g(\perp) = 2,365$ (siehe Abbildung 21, Teil I). Das Pulverspektrum zeigt bei Raumtemperatur ein breites Signal mit $g(\perp) \approx 2,34$. Der $g(\parallel)$ -Wert ist hierbei nicht zu bestimmen (siehe Abbildung 21, Teil II). Kühlt man die feste Substanz auf 77 K, so treten g -Werte auf, die ähnlich denen des Lösungsspektrums sind. Man beobachtet zusätzlich eine orthorhombische Komponente ($g_x = 2,384$, $g_y = 2,327$, $g_z = 1,899$), die auf Packungseffekte in der Elementarzelle zurückzuführen ist. Weiterhin sind neben diesen noch zwei Signale geringerer Intensität sichtbar ($g_{1^{xz}} = 2,194$ und $g_{2^{xz}} = 2,044$) (siehe Abbildung 21, Teil III). Die g -Faktoren $g_{1^{xz}}$ und $g_{2^{xz}}$ werden durch Wechselwirkungen zweier magnetisch nicht äquivalenter Eisen(III)-Ionen verursacht ⁽⁷⁴⁾.

Das Auftreten eines EPR-Signals für den oktaedrischen low-spin-Eisen(III)-Komplex besagt, daß die Elektronen der t_{2g} -Orbitale energetisch nicht äquivalent sind. Es kommt zur Aufspaltung des $^5T_{2g}$ -Grundzustandes durch Verzerrung der oktaedrischen Koordination. Die Größe dieser Aufspaltung läßt sich mit den beobachteten g -Werten auf ca. 500 cm^{-1} berechnen ⁽⁷⁴⁾. Dieser Wert stimmt gut mit dem Ergebnis der Mößbauer-Untersuchung überein.

Im analogen $[\text{Fe}(\text{TACN})_2]^{3+}$ ist bis zu einer Temperatur von 4,2 K kein EPR-Signal zu erkennen. Dies läßt darauf schließen, daß im Aminkomplex die Grundzustandaufspaltung zu gering ist, um ein Elektron in einem definierten angeregten Zustand zu lokalisieren. Auch dieses Ergebnis steht in Einklang mit der Interpretation

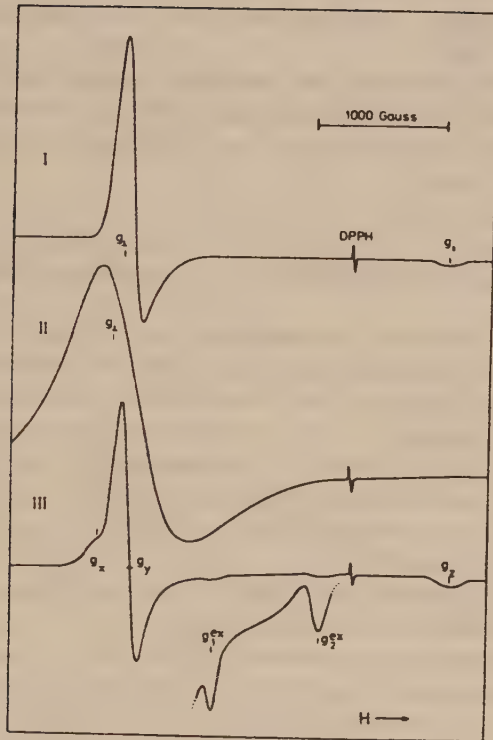


Abbildung 21

EPR-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2](\text{PF}_6)_2$

I: in Acetonitril bei 130 K

II: als Pulver bei Raumtemperatur

III: als Pulver bei 77 K

der Mößbauer-Spektren: im $[\text{Fe}(\text{TACN})_2]^{3+}$ tritt ein dynamischer Jahn-Teller-Effekt auf, während durch die Koordination des TTCN eine statische Jahn-Teller-Verzerrung des Eisen(III)-Komplexes bewirkt wird.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die spektroskopischen und magnetischen Untersuchungen eindeutig beweisen, daß die Oxidation des $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ mit Blei(IV)-oxid zu $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ metallzentriert ist.

3.5.1.2 Oxidation des $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ mit Natriumperoxodisulfat

Bei der Zugabe von Natriumperoxodisulfat zu einer wäßrigen Lösung von $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ fällt sofort der schwerlösliche Komplex $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2](\text{S}_2\text{O}_8)$ aus. Nach einstündigem Rühren dieser violetten Suspension bei 60°C entsteht eine orangefarbige Lösung, aus der durch Zugabe von Natriumperchlorat oder Natriumhexafluorophosphat orange Kristalle isoliert werden können (Substanz 1). Aus der Mutterlauge fallen nach einigen Tagen braune Kristalle (Substanz 2) aus.

Die cyclovoltammetrische Untersuchung dieser beiden Substanzen in Acetonitril im Potentialbereich +2,1 bis -1,5 V (vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{ges. LiCl}/\text{EtOH}$ -Referenzelektrode) ergibt für 1 zwei reversible Einelektronenübergänge bei $E^0_1 = +0,98$ V und $E^0_2 = +1,32$ V sowie zwei irreversible Reduktionen bei $E'_{\text{red}1} = -1,66$ V und $E'_{\text{red}2} = -1,93$ V ($v = 100$ mV/s). Alle Potentialangaben werden gegen den Standard Ferrocinium/Ferrocen (V vs. Fc^+/Fc) angegeben. Eine genauere Betrachtung zeigt, daß alle Potentiale voneinander unabhängig sind, d. h. bei den jeweils als "2" gekennzeichneten Redoxprozessen handelt es sich nicht um Folgereaktionen aus den anderen elektrochemisch erzeugten Spezies, sondern um Reaktionen der Ausgangsverbindung.

Bei der Verbindung 2 tritt ein reversibler Einelektronenprozeß bei $E^0 = +1,33$ V vs. Fc^+/Fc und eine irreversible Reduktion bei $E'_{\text{red}} = -1,66$ V vs. Fc^+/Fc auf. Die Zusammenfassung aller Daten

in der folgenden Tabelle legt die Vermutung nahe, daß Substanz 1 ein 1:1-Addukt aus Substanz 2 und $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ ist.

Substanz	E°_1	E°_2	$E^{\circ}_{\text{red}_1}$	$E^{\circ}_{\text{red}_2}$
$[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{2+}$	+0,98			-1,93
<u>1</u>	+0,98	+1,32	-1,66	-1,93
<u>2</u>		+1,33	-1,66	

(alle Potentialangaben in V vs. Fc^+/Fc)

Von den Substanzen 1 und 2 konnten für eine röntgenstruktur-analytische Untersuchung geeignete Kristalle gezüchtet werden. Die Auswertung ergibt, daß in beiden Verbindungen Thioether zum Sulfoxid oxidiert worden sind.

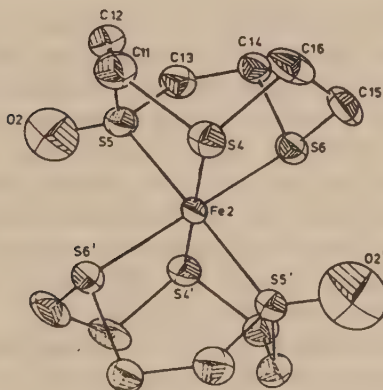


Abbildung 22

Röntgenstruktur des Kations $[\text{Fe}(\text{TTCN})(\text{L}_1)]^{2+}$

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß Substanz 2 die Zusammensetzung $[\text{Fe}(\text{TTCN})(\text{L}_1)](\text{ClO}_4)_7 \cdot \text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hat ($\text{L}_1 = 1$ -Sulfoxid-

4,7-dithiacyclononan). In der triklinen Elementarzelle liegen zwei unabhängige $[\text{Fe}(\text{TTCN})(\text{L}_1)]^{2+}$ -Kationen vor, die im Kristall ungeordnet sind. Die Eisenatome befinden sich auf einem kristallographischen Inversionszentrum. Der Besetzungsfaktor der Sulf-oxidsauerstoffatome beträgt 0,5; d. h. in jedem Kation ist nur ein TTCN einfach oxidiert, während das zweite TTCN-Molekül unverändert bleibt ⁽⁶⁰⁾. Im folgenden sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel aufgeführt:

Fe(2)-S(4)	2,263(1) Å	S(5)-Fe(2)-S(4)	89,7(1)°
Fe(2)-S(5)	2,209(1) Å	S(6)-Fe(2)-S(4)	89,9(1)°
Fe(2)-S(6)	2,258(1) Å	S(4')-Fe(2)-S(4)	180,0(1)°
S(5)-O(2)	1,484(6) Å	S(5')-Fe(2)-S(4)	90,3(1)°
		S(6')-Fe(2)-S(4)	90,2(1)°
		O(2)-S(5)-Fe(2)	125,6(3)°

Die S-Fe-S-Winkel weichen nicht signifikant vom Oktaederwinkel (90°) ab. Die Fe-Thioether-Bindungslängen sind im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch mit den Fe-S-Abständen in dem Komplex $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{2+}$, während die Fe-Sulfoxid-Bindungslänge deutlich kürzer ist. Der exakte Fe-S(O)-Abstand läßt sich aufgrund der Fehlordnung aus den Daten nicht ablesen. Unter der Annahme, daß der gemessene Wert das arithmetische Mittel einer wahren Fe-S(O)- und einer Fe-Thioether-Bindungslänge ist, ergibt sich ein Eisen-Sulfoxid-Abstand von 2,16 Å, also eine Differenz zum Eisen-Thioether-Abstand von ca. 0,1 Å.

Die S-O-Bindungslänge von 1,50 Å entspricht der in anderen über Schwefel koordinierten Sulfoxiden ⁽⁷²⁾.

Die Natrium- und Perchlorationen sowie die Wassermoleküle liegen in der Elementarzelle geordnet vor. Ein Natriumkation ist am Sulf-oxidsauerstoffatom koordiniert ⁽⁶⁰⁾.

Substanz 1 hat laut Röntgenstrukturanalyse die Zusammensetzung $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2][\text{Fe}(\text{TTCN})(\text{L}_1)](\text{ClO}_4)_4$. In der triklinen Elementarzelle befinden sich zwei Formeleinheiten. Die Eisenatome liegen auf zwei kristallographischen Symmetriezentren und haben den Besetzungsfaktor 0,5. Die Kationen $[\text{Fe}(\text{TTCN})(\text{L}_1)]^{2+}$ und $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{2+}$

sind statistisch fehlgeordnet. Für das Sulfoxidsauerstoffatom ergibt sich im Mittel ein Besetzungsfaktor von 0,265, was darauf schließen läßt, daß bezüglich der beiden Kationen ein Verhältnis $[\text{Fe}(\text{TTCN})(\text{L}_1)]^{2+} : [\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ von 1 : 1 vorliegt. Dies steht in Einklang mit anderen physikochemischen Untersuchungen an 1. Die Struktur der Kationen in 1 und 2 ist bis auf den gemessenen Eisen-Sulfoxid-Bindungsabstand (1: 2,231 Å / 2: 2,209 Å) identisch. Mit der schon bei Substanz 2 erläuterten Annahme ergibt sich auch bei 1 eine Fe-S(O)-Bindungslänge von 2,16 Å. Die Messung der magnetischen Suszeptibilitäten macht deutlich, daß $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2][\text{Fe}(\text{TTCN})(\text{L}_1)](\text{ClO}_4)_4$ im Temperaturbereich 100-300 K diamagnetisch ist, was für ein low-spin- d^6 -System auch zu erwarten war.

Die folgende Abbildung zeigt die 400 MHz ^1H -NMR-Spektren der Substanzen 1 und 2 sowie zum Vergleich das Spektrum des Komplexes $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ in D_2O .

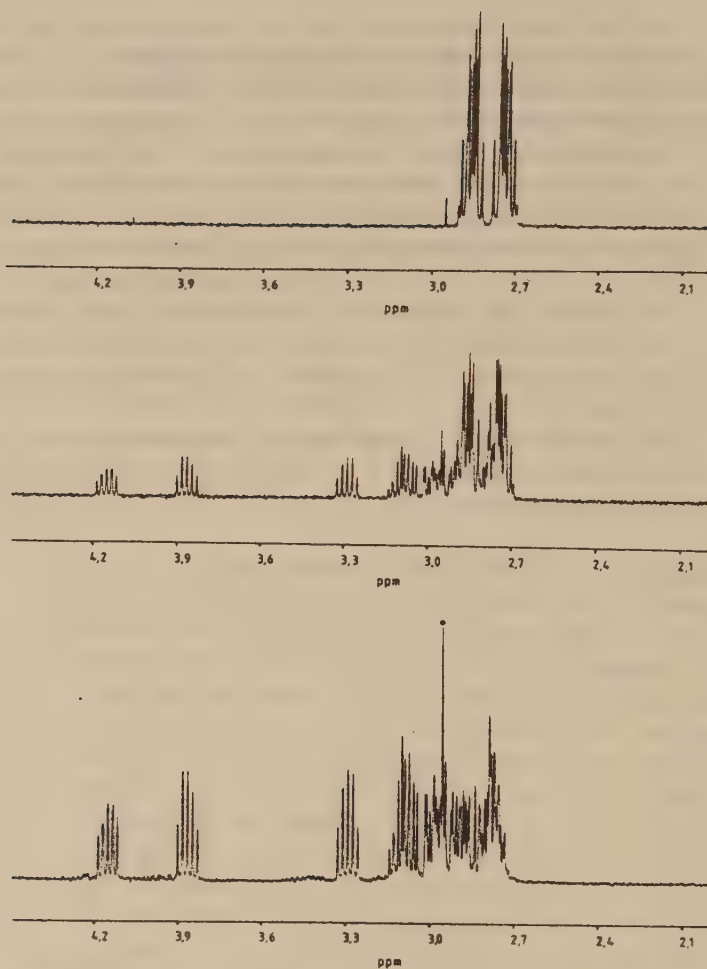


Abbildung 23

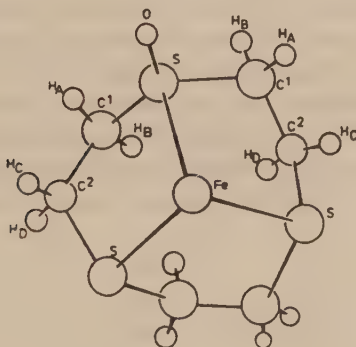
^1H -NMR-Spektren (400 MHz / in D_2O)

oben: $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{2+}$

Mitte: $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2/\text{Fe}(\text{TTCN})(\text{L}_1)]^{4+}$

unten: $[\text{Fe}(\text{TTCN})(\text{L}_1)]^{2+}$

Die charakteristischen Banden des nicht oxidierten koordinierten TTCN ($\delta = 2,69$ bis $2,91$ ppm) werden durch ein kompliziertes Signal im Bereich $\delta_0 = 2,69$ bis $3,14$ ppm überlagert. Daneben treten sowohl bei 1 als auch bei 2 drei Pseudoquintetts bei $\delta_1 = 4,19$ bis $4,12$ ppm, $\delta_2 = 3,90$ bis $3,83$ ppm und $\delta_3 = 3,33$ bis $3,25$ ppm auf. Eine Integration dieser Signale ergibt bei 2 ein Verhältnis $\delta_1:\delta_2:\delta_3:\delta_0$ von $2:2:2:18$ Methylenprotonen. Ein COSY-Experiment zeigt, daß die drei Multipletts bei δ_1 , δ_2 und δ_3 mit einem weiteren bei $\delta_4 = 2,8$ ppm koppeln. Es liegt daher nahe, daß diese vier Signalgruppen von den Protonen der Ethylengruppen in Nachbarschaft zum Sulfoxid im 1-Sulfoxid-4,7-dithia-cyclononan verursacht werden.



Aufgrund der relativ großen chemischen Verschiebung, d. h. der großen Abschirmung, ist anzunehmen, daß das Signal bei δ_1 von den Protonen H_A (equatorial am C^1) stammt. Der elektrische Feldeffekt der Sulfoxid-Bindung bewirkt eine Bindungselektronen-Polarisation und somit eine Entschirmung der H_A (78). Das COSY-Experiment deckt auf, daß eine geminale Kopplung dieser H_A -Protonen zu den Protonen der Signalgruppen bei δ_2 , also zu

den axialen H_a besteht. Ebenfalls läßt sich eine vicinale Kopplung der H_a mit den Protonen der Multipletts δ_3 und δ_4 feststellen. Aufgrund des elektrischen Feldeffekts der S=O-Gruppe kann man demnach dem Pseudoquintett bei δ_3 die Protonen H_c und dem Signal bei δ_4 die H_b -Protonen zuordnen. Weitergehende eindeutige Zuordnungen der Multipletts im Bereich $\delta_0 = 2,69$ bis 3,14 ppm sind nicht möglich. Diesem Multiplett entsprechen weitere 16 Protonen, die von der Ethylgruppe zwischen den Thioetherschwefelatomen (4 H) und vom nicht oxidierten TTCN (12 H) stammen.

Der Unterschied zwischen den ^1H -NMR-Spektren der Substanzen 1 und 2 besteht lediglich in der Intensität der Signale, d. h. der Anzahl der jeweiligen Protonen. Die Integration der Multipletts der Substanz 1 ergibt ein Verhältnis $\delta_1:\delta_2:\delta_3:\delta_0$ von 1:1:1:21 bzw. 2:2:2:42 Protonen. Setzt man die gleiche Zuordnung wie bei 2 voraus, so verbleiben für die Signalgruppe bei δ_0 noch 24 Protonen des nicht oxidierten $[Fe(TTCN)_2]^{2+}$. Dies Ergebnis steht in Einklang mit den Daten der Röntgenstrukturanalyse und der cyclischen Voltammetrie und zeigt für die Kristalle der Verbindung 1 eine Zusammensetzung $[Fe(TTCN)_2][Fe(TTCN)(L_1)]^{4+}$.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Komplexe treten folgende Signale auf:

	<u>1</u>	<u>2</u>	$[Fe(TTCN)_2]^{2+}$
a	61,44	61,45	-
b	37,50	37,52	-
c	37,37	37,38	-
d	37,05	37,05	-
e	36,58	-	36,58
f	36,44	36,45	-

Das Signal e kommt sowohl in 1 als auch im $[Fe(TTCN)_2]^{2+}$ vor. Unumgesetztes $[Fe(TTCN)_2]^{2+}$ sollte demnach in 1 enthalten sein (siehe oben). Das Singulett a kann den Kohlenstoffatomen C¹ (benachbart zur S=O-Gruppe) zugeordnet werden. Die chemische Verschiebung von ca. 62 ppm ist charakteristisch für α -Kohlenstoffatome in Sulfoxiden (76). Alle anderen Kohlenstoffatome sind

an Thioetherschwefelatomen gebunden und wesentlich mehr abgeschirmt. Eine Zuordnung ist aufgrund der geringen Differenzen der chemischen Verschiebungen nicht möglich ($\delta = 37,52 - 36,44$ ppm).

In der folgenden Abbildung sind die Elektronenanregungsspektren der Verbindungen $[\text{Fe}(\text{TTCN})(\text{L}_1)]^{2+}$ und $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ dargestellt.

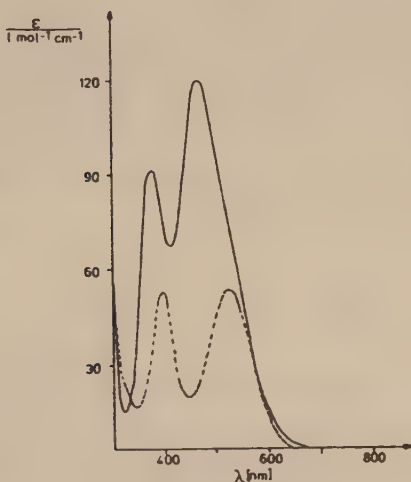


Abbildung 24

Elektronenanregungsspektren der Komplexe $[\text{Fe}(\text{TTCN})(\text{L}_1)]^{2+}$
(—) und $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ (---)

Im Spektrum des Komplexes $[\text{Fe}(\text{TTCN})(\text{L}_1)]^{2+}$ sind drei Banden bei 465 nm ($\epsilon = 123 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 374 nm (96) und 268 nm ($1,6 \cdot 10^4$) zu erkennen. Während das Absorptionsmaximum bei 268 nm auf einen Metall $\rightarrow$ Ligand Charge-Transfer-Übergang zurückzuführen ist, handelt es sich bei den anderen um d-d-Banden. Das Auftreten dieser beiden Maxima ist typisch für ein oktaedri-

sches d^4 -low-spin-System, und es ist möglich, eine Zuordnung zu den elektronischen Übergängen ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ (465 nm) und ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ (374 nm) zu treffen. Aus der Lage der Banden und ihrer Energiedifferenz lassen sich die Ligandenfeldparameter berechnen:

$$10Dq = 22820 \text{ cm}^{-1} \quad / \quad B = 327 \text{ cm}^{-1}$$

Es ist interessant, daß die molaren Extinktionskoeffizienten im $[\text{Fe}(\text{TTCN})(\text{L}_1)]^{2+}$ wesentlich größer sind als im $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{2+}$. Dies ist auf eine Aufhebung des Laporte-Verbots aufgrund der Symmetrie der FeS_6 -Einheit zurückzuführen.

Während $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ zentrosymmetrisch ist, ist dies für den Komplex $[\text{Fe}(\text{TTCN})(\text{L}_1)]^{2+}$ durch die Koordination einer Sulfoxidgruppe nicht mehr der Fall. Auch fällt die Verschiebung der Maxima des $[\text{Fe}(\text{TTCN})(\text{L}_1)]^{2+}$ zu niedrigerer Wellenlänge auf. Wie sich in den Ligandenfeldparametern widerspiegelt, ist L_1 ein stärkerer Ligand als TTCN.



L_1 : 1-Sulfoxid-4,7-dithiacyclononan

Dies kommt auch in der kürzeren Fe-S-Bindungslänge des Sulfoxides im Vergleich zum Thioether zum Ausdruck.

Im Infrarotspektrum des $[\text{Fe}(\text{TTCN})(\text{L}_1)](\text{PF}_6)_2$ tritt neben den Banden des TTCN und des Anions eine weitere Bande bei 1090 cm^{-1} auf. Diese entspricht der (S=O)-Valenzschwingung einer über Schwefel koordinierten Sulfoxidgruppe ⁽²²⁾.

Bei der Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{TTCN})(\text{L}_1)]^{2+}$ mit überschüssigem Zink (Pulver) in wäßriger Lösung findet eine quantitative Reduktion zum $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ statt.

Bei der Reaktion des $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ mit Natriumperoxodisulfat findet nicht - wie im Falle des Blei(IV)-oxids - eine metallzentrierte Oxidation zum Eisen(III) statt, sondern es tritt eine Sauerstoff-

Übertragung am koordinierten Thioetherschwefelatom auf. Es entsteht der erste eindeutig über Schwefel koordinierte Sulfoxidkomplex mit einem Element der 1. Übergangsmetallreihe ⁽⁷⁵⁾. Es fällt auf, daß L_1 als stärkerer Ligand als TTCN wirkt (10Dq, Fe-S-Bindungsabstand) und noch deutlicher als TTCN die niedrigen Oxidationsstufen des Eisenzentrums stabilisiert ($\Delta E^0 = 0,34$ V).

Erhitzt man eine wäßrige Lösung des $[\text{Fe}(\text{TTCN})(L_1)]^{2+}$ mit überschüssigem Peroxodisulfat mehrere Stunden im Rückfluß, so erhält man eine gelbe Lösung. Bei weiterem Erhitzen zersetzt sich diese und wird farblos. Obwohl aus der gelben Lösung kein definierter Feststoff isoliert werden konnte, kann man aufgrund des Elektronenanregungsspektrums ($\lambda_{\text{max}} = 423$ nm) vermuten, daß eine weitere Oxidation der koordinierten TTCN-Liganden stattgefunden hat.

Zusammenfassung:

Die folgende Tabelle stellt die Meßdaten der Eisen-Verbindungen $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{3+/2+}$, $[\text{Fe}(\text{TTCN})(L_1)]^{2+}$ und $[\text{Fe}(\text{TACN})_2]^{3+/2+}$ einander gegenüber.

Es zeigt sich, daß die niedrigen Oxidationsstufen des Eisens durch die Koordination im FeS_6 -Polyeder gegenüber dem Amin-Analogon wesentlich stabilisiert werden. Die Ligandenfeldaufspaltungen nehmen in der Reihenfolge $L_1 > \text{TTCN} > \text{TACN}$ ab.

	$[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{TTCN})(\text{L}_i)]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{TACN})_2]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{3+}$	$[\text{Fe}(\text{TACN})_2]^{3+}$
E^0 [V vs. NHE]	+1,38 ^{a)}	+1,73 ^{a)}	+0,13	+1,38 ^{a)}	+0,13
μ_{eff} [B. M.]	diamagn.	diamagn.	diamagn.	2,09 (110 K) 2,46 (293 K)	2,3 (293 K)
λ_{max} (e)	523 (53)	465 (123)	601 (6)	634 (700)	500 (sh)
[nm] ($[\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$)	395 (52)	374 (96) 268 (16000)	387 (17) 288 (560)	587 (sh) 498 (sh) 458 (520) 340 (7600)	430 (82) 336 (288)
$Dq \setminus B$ [cm^{-1}]	2076 \ 387	2282 \ 327	1894 \ 575		
$\delta \setminus \Delta E_q$ [$\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$]	0,27 \ 0,32 ^{c)}	^{d)}	^{d)}	0,11 \ 1,91 ^{c)}	-0,02 \ 0,98 ^{a)}
Literatur	[39,40]	[60]	[31,32]	[60,74]	[31,60,74]

- ^{a)} gemessen in CH_3CN , berechnet mit: $\text{Fc}^+/\text{Fc} = +0,40$ V vs. NHE
^{b)} $T = 298$ K
^{c)} $T = 293$ K
^{d)} nicht vermessen

3.6 Komplexe des TTCN mit Kobalt

In der Literatur sind zahlreiche Kobalt-Thioether-Verbindungen beschrieben. Ihre Charakterisierung führte bisher zur Klassifizierung der Thioether als schwache Liganden gegenüber dem Kobalt-Metallzentrum ⁽⁸⁾. Vor diesem Hintergrund und im Hinblick auf die bereits diskutierten Besonderheiten des TTCN als Neunring-Tristhioether ist eine intensive Untersuchung der Kobalt-TTCN-Komplexchemie von Interesse. Dabei wird neben den spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften Elektronen-Transfer-Reaktionen besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Erstmalig konnte in diesem Rahmen die Elektronenaustauschgeschwindigkeitskonstante einer homoleptischen Thioetherverbindung im System $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+/2+}$ bestimmt werden (Kapitel 4).

3.6.1 Mono-TTCN-Komplexe

$[\text{Co}(\text{TTCN})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$

Setzt man $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ in Acetonitril unter anaeroben Bedingungen mit TTCN im Verhältnis 1:1 oder 1:2,2 um, so fällt sofort ein blau-grüner Feststoff aus. Das IR-Spektrum zeigt mit einer breiten Bande bei $3400\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ und einem Peak bei 1650 cm^{-1} , daß Wasser in der Substanz enthalten ist. Die Elementaranalyse ergibt die Zusammensetzung $[\text{Co}(\text{TTCN})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$.

Aus der Magnetmessung im Temperaturbereich $108\text{--}293\text{ K}$ läßt sich ein magnetisches Moment $\mu_{\text{eff}} = 3,6\text{ B. M.}$ berechnen. Dieser Wert ist zwar für eine $d^7\text{-low-spin-Elektronenkonfiguration}$ ($\mu_{\text{eff}} \approx 1,8\text{ B. M.}$) wesentlich zu hoch, entspricht aber auch nicht den beobachteten magnetischen Momenten für ein Kobalt(II)-high-spin-System ($\mu_{\text{eff}} = 4,2\text{--}5,3\text{ B. M.}$) ⁽⁹⁰⁾. Wahrscheinlich liegt ein Gleichgewicht zwischen diesen beiden Zuständen vor, wobei anhand der Meßdaten aufgrund von Spin-Bahn-Kopplungen keine quantitativen Aussagen gemacht werden können. Ungewöhnlich ist

allerdings die fehlende Temperaturabhängigkeit im gesamten Meßbereich (77) .

Im Festkörper-Reflexionsspektrum des $[\text{Co}(\text{TTCN})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$ (KBr-Preßling) treten folgende Banden auf: 830 nm (sh), 683 nm, 525 nm (sh), 480 nm (sh).

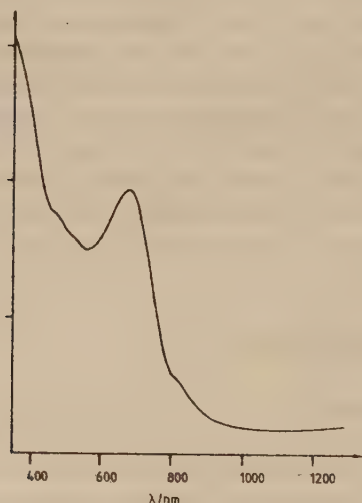


Abbildung 25

Reflexionsspektrum des $[\text{Co}(\text{TTCN})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$

Die Maxima bei 683 und 480 nm können vermutlich den Übergängen ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ bzw. ${}^6\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ zugeordnet werden, während es sich bei den Schultern (830 und 525 nm) um spinverbotene Übergänge handeln sollte. Aufgrund dieses Spektrums kann auch eine fünffache Koordination am Kobalt(II)-Zentrum nicht ausgeschlossen werden.

Löst man $[\text{Co}(\text{TTCN})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$ in Wasser oder Methanol, so ändert sich die Farbe der Lösung sofort nach violett. Die quantitative

Auswertung eines Elektronenspektrums ergibt die Bildung von $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ gemäß:



Es tritt bei der Reaktion mit Wasser demnach eine Abspaltung eines TTCN-Liganden von einem Kobalt(II)-Zentrum auf. Die Ausbildung des $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ weist auf die große Stabilität des Bis-Komplexes hin. Die gleiche Reaktion wird bei der Umsetzung von $[\text{Cu}(\text{TTCN})\text{Cl}_2]$ mit Wasser beobachtet. Interessanterweise gelingt es bei der Darstellung von $[\text{Co}(\text{TTCN})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$ in Acetonitril nicht, durch Zugabe von überschüssigem TTCN und mehrstündigem Erhitzen im Rückfluß die beiden Chloroliganden zu substituieren. Hier bleibt die Bildung des $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ aus. Es muß demnach bei Reaktion a zuerst zu einer Substitution des Chlors durch das Lösungsmittel Wasser bzw. Methanol kommen, bevor der thermodynamisch begünstigte Bis-Komplex durch eine Ligandensubstitution entstehen kann.

$[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{NO}_2)_2]$ und $[\text{Co}(\text{TTCN})\text{Cl}_2]$

Wird Natriumhexanitrokobaltat(III) in einem 1:1 Wasser/Methanol-Gemisch mit TTCN im Verhältnis 1:1 versetzt und bei 60°C zwei Stunden gerührt, so fällt der gelbe Neutralkomplex $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{NO}_2)_2]$ aus. Diese Substanz eignet sich als Ausgangsverbindung zur Darstellung weiterer Kobalt(III)/Mono-TTCN-Komplexe.

Beim Lösen des $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{NO}_2)_2]$ in konzentrierter Perchlorsäure entsteht eine klare violette Flüssigkeit, aus der beim Einengen an der Luft nach einigen Tagen das orange $[\text{Co}(\text{TTCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ ausfällt. Es muß also bei dieser Reaktion - ähnlich wie bei dem Komplex $[\text{Co}(\text{TTCN})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$ - nach Abspaltung der NO_2 -Liganden zur TTCN-Dissoziation gekommen sein.

Bei einstündigem Rühren bei 50°C in konzentrierter Salzsäure reagiert $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{NO}_2)_2]$ zum grünen $[\text{Co}(\text{TTCN})\text{Cl}_2]$. Dieses Verfahren wurde erstmalig von Schlessinger zur Darstellung von

Triamintrichlorokobalt(III)-Komplexen angewendet [70,79] . Interessanterweise ist es ohne Modifikation auch auf Kobalt(III)/TTCN anwendbar. Dies ist ein Hinweis auf die besondere Stellung des TTCN im Vergleich zu anderen Thioethern.

Die folgende Tabelle stellt die Absorptionsmaxima einiger Trichlorokobalt(III)-Verbindungen einander gegenüber:

Verbindung	$\lambda_{\max}$ [nm]
[Co(TTCN)Cl ₃]	615, 452 ^{s)}
[Co(TACN)Cl ₃]	600, 425 ^{s)}
[Co(dien)Cl ₃]	675, 535 (sh), 470 [90]

^{s)} Festkörper-Reflexionsspektrum

(dien) = Diethylentriamin HN(C₂H₄NH₂)₂

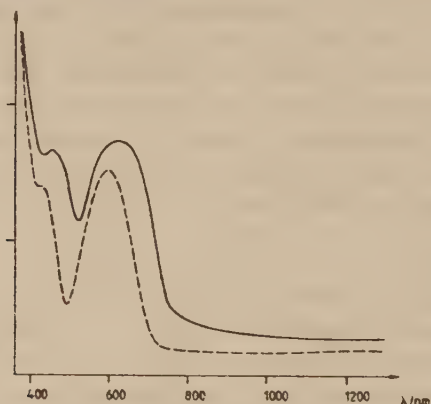


Abbildung 26

Reflexionsspektren der Komplexe [Co(TTCN)Cl₃] (—) und [Co(TACN)Cl₃] (---)

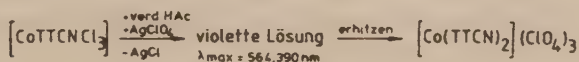
Man erkennt in allen Fällen zwei Banden, die für ein d⁶-low-spin-System charakteristisch sind. Während die Maxima beim [Co(dien)Cl₃] bei geringerer Energie auftreten, sind die Übergänge beim [Co(TTCN)Cl₃] und [Co(TACN)Cl₃] etwa energiegelich. Unter der Annahme, daß in allen Verbindungen eine oktaedrische Symmetrie vorliegt, lassen sich die Ligandenfeldaufspaltungsenergie 10Dq und der Racah-Parameter B berechnen:

Verbindung	10Dq [kK]	B [kK]
[Co(TTCN)Cl ₃]	17,72	0,370
[Co(TACN)Cl ₃]	18,40	0,430
[Co(dien)Cl ₃]	16,44	0,400

Der Thioether TTCN bewirkt also einen ähnlichen 10Dq-Wert wie das Amin TACN. Vergleichbare Ergebnisse erhält man auch bei der Gegenüberstellung der Komplexe [Fe(TTCN)₂]²⁺/[Fe(TACN)₂]²⁺ und [Ni(TTCN)₂]²⁺/[Ni(TACN)₂]²⁺. Der niedrigere B-Wert beim [Co(TTCN)Cl₃] entspricht der Stellung des Thioethers in der nephelauxetischen Reihe.

Während [Co(TACN)Cl₃] aufgrund der thermodynamischen Stabilität und der kinetischen Inertheit des am Kobalt(III) koordinierten TACN als Ausgangssubstanz zur Darstellung verbrückter Kobalt-(III)-Komplexe eingesetzt werden kann ⁽⁹¹⁾, ist die saubere Isolation solcher Verbindungen ausgehend von [Co(TTCN)Cl₃] nicht möglich.

Bei der Umsetzung von [Co(TTCN)Cl₃] in verdünnter Essigsäure mit Silberperchlorat (im Verhältnis 1:3) entsteht neben dem ausfallenden Silberchlorid eine violette Lösung, die bei 564 nm und 390 nm (sh) zwei Absorptionsmaxima aufweist. Nach mehreren Tagen oder nach kurzem Erhitzen ändert sich die Farbe der Lösung von violett nach braun, und es fallen orange Kristalle von [Co(TTCN)₂](ClO₄)₃ aus.



Das UV/VIS-Spektrum der violetten Lösung läßt vermuten, daß acetatoverbrückte Kobalt-TTCN-Komplexe und/oder das monomere [Co(TTCN)(H₂O)₃]³⁺ entstanden sind. Diese sind allerdings kinetisch nicht so inert wie die Aminkomplexe, so daß es unter TTCN-Dissoziation wieder zur Ausbildung des stabilen Bis-Komplexes kommt.

3.6.2 Bis-TTCN-Komplexe

$[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{2+}$

Bei der Reaktion von TTCN mit $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ oder $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$ im Verhältnis 2:1 in organischen Lösungsmitteln erhält man in guter Ausbeute $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-$). Diese Verbindung ist neben $[\text{Co}([\text{18}]\text{aneS}_6)]^{2+}$ ^[83] der zweite homoleptische Kobalt(II)-Thioether-Komplex. Vor kurzem gelang es Cooper und Mitarbeitern, $[\text{Co}(\text{TTN})_2]^{2+}$ darzustellen ^[84]. Mit TTN wird hierbei der dem TTCN entsprechende offenkettige Ligand 2,5,8-Trithianonan bezeichnet.

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität einer festen Probe des $[\text{Co}(\text{TTCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ im Temperaturbereich 98–293 K ergibt ein magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 1,82$ B. M. Das bedeutet, daß eine d^7 -low-spin-Elektronenkonfiguration am Kobalt(II) vorliegt ($t_{2g}^6 e_g^1$). Wie die Untersuchung mit Hilfe der NMR-Methode ^[85] zeigt, bleibt dieses magnetische Verhalten auch in Lösung (D_2O) bei 300 K erhalten. Interessanterweise besitzt das Aminanalogon $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{2+}$ demgegenüber eine high-spin-Konfiguration ($\mu_{\text{eff}} = 4,8$ B. M.) ^[31]. Die in der Literatur beschriebenen homoleptischen Thioetherverbindungen $[\text{Co}([\text{18}]\text{aneS}_6)]^{2+}$ und $[\text{Co}(\text{TTN})_2]^{2+}$ liegen ebenfalls als low-spin-Komplexe vor, während diese ungewöhnliche Konfiguration von keiner anderen Thioetherverbindung ermöglicht wird ^[3].

Das Elektronenanregungsspektrum des $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ entspricht mit Absorptionsmaxima bei 730 nm ($\epsilon = 11 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 560 nm (sh), 480 nm (92), 338 nm (6600), 278 nm (5900/sh) und 264 nm (6500) dem d^7 -low-spin-Verhalten.

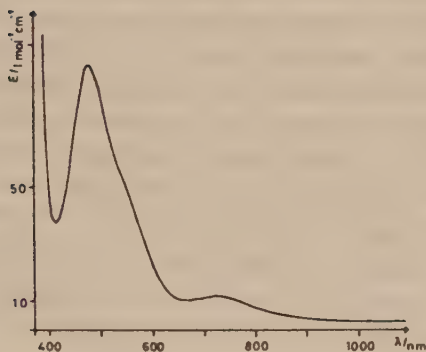


Abbildung 27

Elektronenanregungsspektrum des $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ in H_2O

Während die Banden bei 338, 278 und 264 nm durch Charge-Transfer-Übergänge verursacht werden, können die Maxima bei 730, 560 und 480 nm d-d-Übergängen zugeordnet werden ^[89].

Die EPR-Messungen des $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ bestätigen ebenfalls den low-spin-Grundzustand ^[77]. Auch bei höheren Temperaturen (300 K) ist keine Besetzung der Quartett-Zustände zu erkennen. Die low-spin-Konfiguration wird durch den im Vergleich zum Triazakomplex kleineren B-Wert verursacht, der die höhere Kovalenz der Co-S-Bindung widerspiegelt. Der g-Wert entspricht mit 2,09 (280 K) den Werten anderer Polythioether-Komplexe:

$[\text{Co}(\{18\}\text{aneS}_6)]^{3+}$: $g = 2,11$; $[\text{Co}(\text{TTN})_2]^{2+}$: $g = 2,12$ ^[84].

Die röntgenstrukturanalytischen Daten zeigen, daß in dem Komplex $[\text{Co}(\text{TTCN})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{NO}_2$ ein gestauchter CoS_6 -Oktaeder vorliegt ^[12]. Die axialen Co-S-Bindungslängen sind mit 2,240 Å ca. 0,12 Å kürzer als die equatorialen (2,356 und 2,367 Å). Damit entsprechen die equatorialen Bindungsabstände der Summe der Kovalenzradien von Kobalt(II)- und Thioetherschwefelatomen (2,36 Å ^[5]), während die axialen kürzer sind. Die experimentellen Bindungswinkel weichen kaum von den Oktaederwinkeln ab. Bei

einem d⁷-low-spin-System wird eine Symmetrieebniedrigung aufgrund des Jahn-Teller-Effektes erwartet. Im Falle des Komplexes [Co(TTCN)₂]²⁺ wird diese durch die ungewöhnliche Stauchung des CoS₆-Oktaeders realisiert, während man demgegenüber an vergleichbaren anderen Kobalt-Thioetherkomplexen eine Streckung entlang der z-Achse beobachtet ^[84,86]. Die relativ kleine Verzerrung wird entweder durch das Vorliegen eines teilweise dynamischen Jahn-Teller-Effektes bei Raumtemperatur verursacht ^[77] oder ist darauf zurückzuführen, daß die zur Verzerrung erforderliche Konformationsänderung des TTCN eine der Jahn-Teller-Stabilisierung ähnliche Energie benötigt ^[87].

Bei der cyclovoltammetrischen Untersuchung des [Co(TTCN)₂]²⁺ im Potentialbereich +2,0 bis -2,1 V vs. Fc⁺/Fc in Acetonitril lassen sich zwei reversible Einelektronenübergänge erkennen.

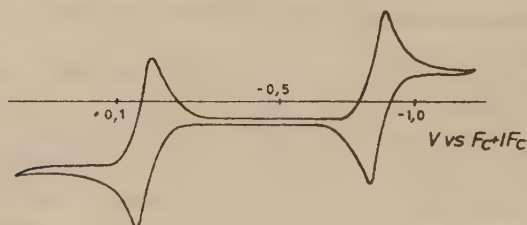


Abbildung 28

Cyclovoltammogramm des [Co(TTCN)₂]²⁺ in CH₃CN

Die Redoxpotentiale dieser Übergänge liegen bei E°₁ = -0,01 und E°₂ = -0,86 V vs. Fc⁺/Fc. Laut Gagné ^[88] entspricht dies gegenüber der Normalwasserstoffelektrode +0,39 bzw. -0,46 V. Das Potential E°₁ kann dem System [Co(TTCN)₂]^{2+/2+} und E°₂ dem Übergang [Co(TTCN)₂]^{2+/+} zugeordnet werden. Damit ergibt sich:



Potentialkontrollierte coulometrische Messungen zeigen ebenfalls, daß es sich sowohl bei der Oxidation als auch bei der Reduktion des $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ um Einelektronen-Prozesse handelt.

Durch das hohe Potential des Übergangs $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+/2+}$ wird die Stabilität des Kobalt(II)-Komplexes gegenüber Luft erklärt. $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ ist in festem Zustand mehrere Monate und in Lösung einige Tage an der Luft unzersetzt haltbar.

Sehr interessant ist ein Vergleich mit dem elektrochemischen Verhalten des Triazakomplexes $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{2+}$. Diese Verbindung wird bei $E^0 = -0,41 \text{ V}$ vs. NHE reversibel oxidiert ^[31]. Die Differenz der Redoxpotentiale für den Übergang Kobalt(III/II) beträgt also 0,8 V (!), was eine enorme Stabilisierung der niedrigeren Oxidationsstufe durch den Thioether-Liganden bedeutet. Auch tritt das Redoxpaar Kobalt(II/I) beim Aminkomplex nicht auf. Cooper ^[32] gibt für das System $[\text{Co}(\text{18})\text{aneS}_6]^{3+/2+}$ ein Potential an, das 0,16 V positiver ist als beim $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+/2+}$. Kobalt(I) wird durch diesen Liganden nicht stabilisiert. Diese unterschiedlichen Eigenschaften können mit den sterischen Anforderungen des Hexakiethioethers erklärt werden. Beiden Systemen ist die Stabilisierung der zweiwertigen Oxidationsstufe aufgrund der π -Acidität der Schwefelatome gemein.

$[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^+$

Wie aus den elektrochemischen Untersuchungen des $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ hervorgeht, entsteht bei der Reduktion $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^+$. Das Cyclovoltammogramm zeigt einen reversiblen Einelektronenübergang, ein Ergebnis, das auch durch coulometrische Messungen bestätigt wird. Dies läßt vermuten, daß im Reduktionsprodukt ein mit sechs Schwefelatomen oktaedrisch koordinierter Kobalt(I)-Komplex vorliegt. Die präparative Darstellung durch eine potentialkontrollierte Elektrolyse scheitert sowohl bei Verwendung einer Platinal- als auch einer Quecksilberelektrode, da nach kurzer Zeit eine Passivierung der Elektrodenoberfläche durch Bildung eines braunen Belags auftritt. Erst bei der Umsetzung kleiner Konzentrationen $[\text{Co}(\text{TTCN})_2](\text{BF}_4)_2$ ($2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) in sorgfältig mit Argon ge-

spültem Wasser mit Zinkamalgam ist eine vollständige Reduktion festzustellen. Es entsteht eine gelbgrüne Lösung, von der unter sauerstofffreien Bedingungen ein Elektronenanregungsspektrum aufgenommen werden kann.

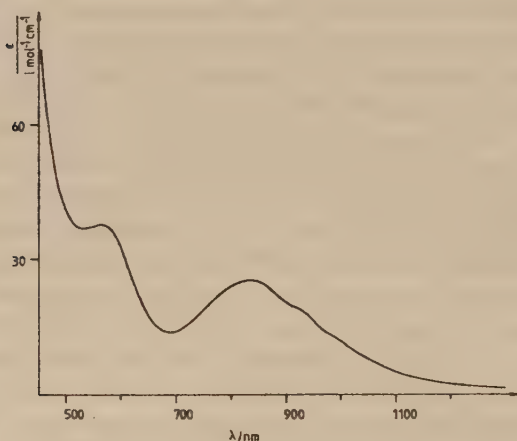
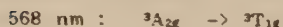
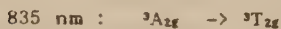


Abbildung 29

Elektronenanregungsspektrum des [Co(TTCN)₂]⁺

Es sind folgende für ein oktaedrisches d⁶-high-spin-System charakteristischen Banden zu erkennen: 940 nm (sh), 835 nm (ε = 25 L·mol⁻¹·cm⁻¹), 568 nm (34). Die molaren Extinktionskoeffizienten ε wurden unter der Annahme einer quantitativen Umsetzung zum [Co(TTCN)₂]BF₄ berechnet. Unterhalb 450 nm liegt eine intensive Charge-Transfer-Bande vor. In Analogie zu oktaedrischen Nickel(II)-Komplexen ist es möglich, den Absorptionsmaxima folgende elektronische Übergänge zuzuordnen:



Bei der Schulter (940 nm) handelt es sich vermutlich um eine Spin-Singulett-Bande ($\rightarrow {}^1E_g$), die auch bei Nickelverbindungen häufig zu finden sind.

Bisher sind in der Literatur nur sechsfach koordinierte Kobalt-(I)-Komplexe mit ungesättigten stickstoffhaltigen makrocyclischen Liganden beschrieben worden ⁽⁹⁰⁻⁹⁶⁾. Diese weisen im Bereich um 750 nm starke ($\epsilon \geq 1000$) Charge-Transfer-Banden auf, die die d-d-Übergänge überlagern und somit einen Vergleich mit dem $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^+$ unmöglich machen.

Durch die Zugabe von Natriumtetraphenylborat zur $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^+$ -Reaktionslösung kann ein brauner Feststoff isoliert werden. Die Magnetmessung dieses BPh_4^- -Salzes ergibt bei 293 K ein effektives magnetisches Moment von 3,3 B. M. Dieser Wert steht mit der Annahme in Einklang, daß ein d^9 -high-spin-System vorliegt (für Nickel(II)-Verbindungen werden magnetische Momente von $\mu_{\text{eff}} = 2,8 - 4,0$ B. M. beobachtet ⁽⁹⁸⁾). Allerdings ist ein temperaturabhängiger paramagnetischer Anteil ($\mu_{\text{eff}} = 2,67$ B. M. bei 110 K) zu erkennen, den man wohl auf Verunreinigungen dieser luftempfindlichen Substanz zurückführen kann.

Gibt man zur Reaktionslösung Natriumjodid, so fällt das entsprechende Jodidsalz aus. Die cyclovoltammetrische Untersuchung läßt die gleichen Redoxübergänge wie beim $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ erkennen. Die Umsetzung der gelb-grünen Kobalt(I)-Lösung mit einem Oxidationsmittel (H_2O_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) führt zur quantitativen Bildung von $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{2+}$. Dies alles sind eindeutige Indizien dafür, daß bei der Reaktion von Zinkamalgam mit $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ der einwertige Kobalt-bis-Komplex entstanden ist. Bei dieser Verbindung wird erstmalig die ungewöhnliche Oxidationsstufe durch Thioetherliganden ermöglicht. Eine große Rolle spielen dabei die besonderen sterischen und elektronischen Eigenschaften des TTCN. Durch die endo-Konformation des 9-Ringes in Zusammenarbeit mit der π -Acidität der Thioether kommt es zur Ausbildung stabiler Kobalt-Schwefel-Bindungen und zur Stabilisierung der niedrigen Oxidationsstufen.

$[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$

Durch die Umsetzung von $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ mit den starken Oxidationsmitteln Natriumperoxodisulfat, acidem Wasserstoffperoxid oder (1+1) Salpetersäure ist eine präparative Darstellung des orangefarbenen $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ möglich. Während bei Verwendung eines Überschusses an Natriumperoxodisulfat der schwerlösliche Komplex $[\text{Co}(\text{TTCN})_2(\text{S}_2\text{O}_8)_2]$ ausfällt, kann man durch Zugabe von Natriumperchlorat zur klaren wäßrigen Reaktionslösung zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des $[\text{Co}(\text{TTCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ isolieren [97] .

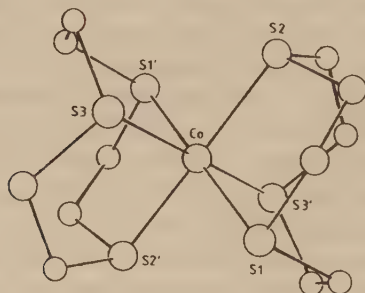


Abbildung 30

Röntgenstruktur des $[\text{Co}(\text{TTCN})_2](\text{ClO}_4)_2$

Das Kobalt(III)-Zentrum befindet sich auf einem kristallographischen Symmetriezentrum, was zur (666)AAA-Konformation der fünfgliedrigen $\overline{\text{Co-S-C-C-S}}$ Ringe in jedem Kation führt. Im folgenden sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel aufgeführt:

Co-S1	2,258(1) Å		
Co-S2	2,253(1) Å		
Co-S3	2,249(1) Å		
S1-Co-S1'	180,0(1)°	S1-Co-S2	90,6(1)°
S1-Co-S3'	90,8(1)°	S1'-Co-S2	89,4(1)°
S1'-Co-S3'	89,3(1)°	S2'-Co-S3'	89,0(1)°
S2'-Co-S3	91,0(1)°	S1-Co-S2'	89,4(1)°

Es kommt also zu einer regelmäßigen oktaedrischen Anordnung des CoS_6 -Polyeders. Der mittlere Co-S-Bindungsabstand entspricht mit 2,253 Å etwa der Summe der Kovalenzradien von Kobalt(III)- und Thioetherschwefelatomen (2,26 Å) ^[2] und liegt im Bereich der für andere Kobalt(III)-Thioether-Verbindungen bestimmten Bindungslängen (2,24 bis 2,27 Å). Beim $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ handelt es sich um den ersten homoleptischen Thioetherkomplex mit dreiwertigem Kobalt.

Ein Vergleich mit den Strukturdaten des $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ ergibt, daß der Co-S-Bindungsabstand in der reduzierten Form nur um durchschnittlich 0,068 Å länger ist. Die Besetzung der e_g -Orbitale im low-spin- $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ mit einem Elektron hat also einen geringen Einfluß auf die Bindungslänge. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Co^{II} -S-Bindung aufgrund der π -Acidität der Thioether und den sterischen Ansprüchen des TTCN relativ kurz ist.

Im Elektronenanregungsspektrum des $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ treten bei 476 nm ($\epsilon = 320 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) und 330 nm (22000) zwei Banden auf.

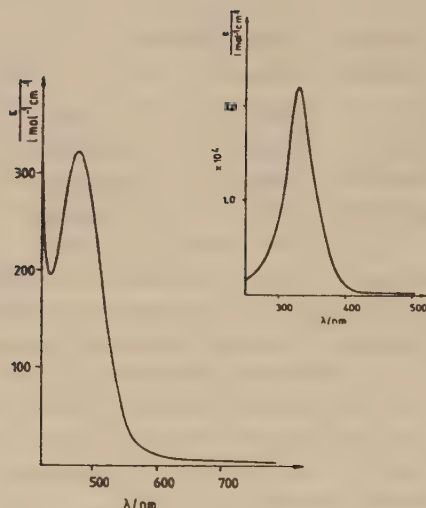


Abbildung 31

Elektronenanregungsspektrum des $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$

Bei dem Absorptionsmaximum bei 476 nm handelt es sich um den Übergang ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}$. Der zweite für ein d^6 -low-spin-System erwartete Übergang ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{2g}$ wird durch die intensive Charge-Transfer-Bande verdeckt (siehe auch Kapitel 3.6.4).

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität im Temperaturbereich 98 bis 293 K ergibt einen schwachen, für Kobalt(III)-low-spin-Komplexe üblichen ^[90] temperaturunabhängigen Paramagnetismus.

Im 80 MHz ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ in D_2O erkennt man bei einer chemischen Verschiebung von ca. 3,7 ppm ein breites Signal (Halbwertsbreite: 10 Hz), das von den Methylenprotonen des TTCN hervorgerufen wird. Mit der besseren Auflösung eines 400 MHz Spektrometers wird der komplizierte, aber symmetrische Aufbau dieses Signals deutlich (siehe Kapitel 3.6.4).

Im Gegensatz zu den ^1H -NMR-Spektren der beiden Komplexe $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ und $[\text{Fe}(\text{TCN})_2]^{3+}$ verursachen die axialen und equatorialen Ringprotonen nicht zwei Signale mit unterschiedlichen chemischen Verschiebungen. Die Tieffeldverschiebung im Vergleich zum $[\text{Fe}(\text{TCN})_2]^{3+}$ ($\delta \approx 2,8$ ppm) ist auf die höhere Ladung des Kations zurückzuführen ⁽⁹⁹⁾.

Bei der Aufnahme eines ^{59}Co -NMR-Spektrums stellt man fest, daß es zu einer Resonanz bei 1502 ppm bzgl. dem Standard Kaliumhexacyanokobaltat(III) (0 ppm) kommt. Das Signal besitzt eine Halbwertsbreite von etwa 1000 Hz und ist nur relativ wenig tieffeldverschoben. Im Vergleich hierzu treten bei bisher untersuchten $[\text{CoS}_6]^{3-}$ -Komplexen mit Dithiocarbamatliganden chemische Verschiebungen von 6000 bis 7200 ppm auf ⁽¹⁰⁰⁾, während die Resonanzbedingung bei Kobalt(III)-amin-Verbindungen bei 7000 bis 8500 ppm erfüllt ist ⁽¹⁰¹⁾. Leider ist ein Vergleich mit anderen Kobalt(III)-Thioetherverbindungen nicht möglich, da bisher in der Literatur keine ^{59}Co -NMR-Spektren dieser Verbindungsklasse diskutiert worden sind (siehe auch Kapitel 3.6.4).

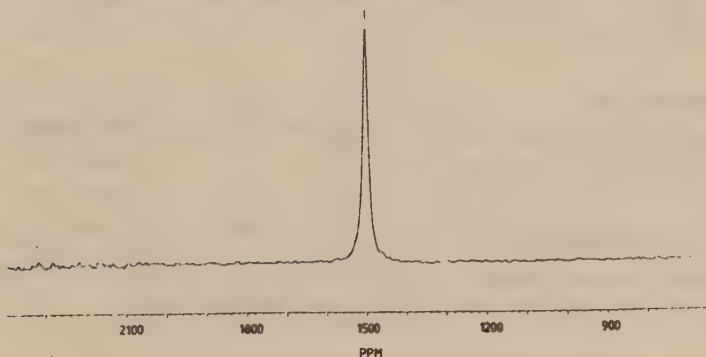


Abbildung 32

^{59}Co -NMR-Spektrum des $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ in $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ (1:2)
(chemische Verschiebung bezgl. $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$)

Aus der cyclovoltammetrischen Untersuchung des $[\text{Co}(\text{TTCN})_2](\text{ClO}_4)_3$ in wäßrigem Medium geht hervor, daß im Potentialbereich +1,0 bis -1,0 V vs. NHE zwei elektrodennkinetisch quasi-reversible Einelektronenübergänge auftreten.

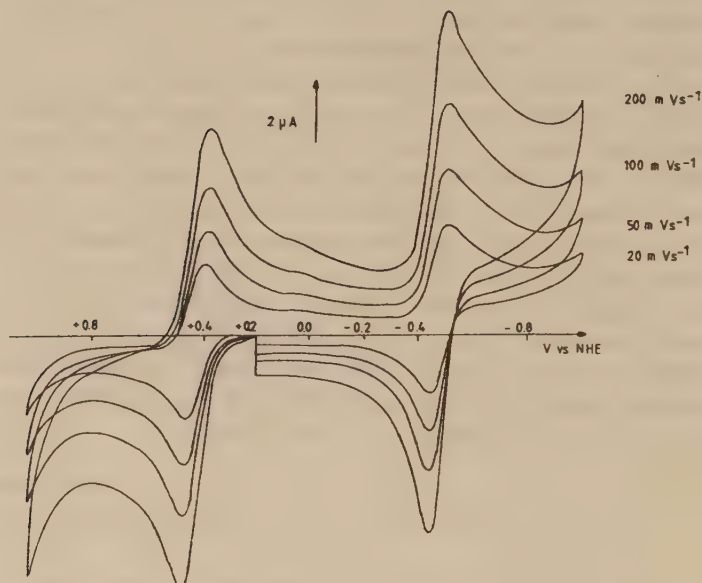


Abbildung 33

Cyclovoltammogramm des $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ in H_2O bei unterschiedlichem Spannungsvorschub

Die Redoxpotentiale: $E^{0'}_1 = +0,42 \text{ V}$ und $E^{0'}_2 = -0,48 \text{ V}$ vs. NHE stimmen gut mit denen des $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ in Acetonitril überein. Es handelt sich also um folgende Elektrodenprozesse:



Zum Schluß dieses Abschnittes sei noch eine interessante Reaktion des $[\text{Co}(\text{TTCN})_2](\text{ClO}_4)_3$ erwähnt. Wird die Verbindung in 3 M Ammoniumacetat gelöst, so tritt nach wenigen Minuten eine Farb-

änderung von orange nach grün auf. Durch Zugabe von Natriumperchlorat oder Natriumhexafluorophosphat läßt sich in 40% Ausbeute ein grüner mikrokristalliner Feststoff isolieren, der laut Elementaranalyse die Zusammensetzung $[\text{Co}(\text{TTCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ besitzt. Im IR-Spektrum sind neben den Banden des TTCN und des Anions eine weitere schwache Absorption bei 1600 cm^{-1} und eine zusätzliche Bande bei 1370 cm^{-1} zu erkennen. Die Elektronenanregungsspektren des $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ und der grünen Verbindung unterscheiden sich jedoch deutlich voneinander:

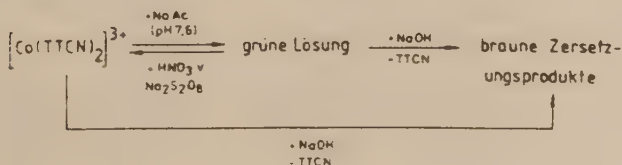
$[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$	730 nm (11) / 560 (sh) / 338 (6600) / 278 (sh) / 264 (6500)
[Co/grün]	690 / 445 (sh) / 325 (CT) / 285 (CT)
$[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$	476 (320) / 330 (22000)

Das Absorptionsmaximum bei 690 nm ist wesentlich intensiver als die Bande bei 730 nm des $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$.

Im Cyclovoltammogramm der grünen Verbindung ist weder in Acetonitril noch in Wasser ein reversibler Elektronenübergang vorhanden, und die Magnetmessung zeigt mit $\mu_{\text{eff}} = 2,3 \text{ B. M.}$ bei 293 K und $\mu_{\text{eff}} = 1,5 \text{ B. M.}$ bei 98 K ein ungewöhnliches Verhalten.

Wird die grüne Lösung mit Salpetersäure oder Natriumperoxodisulfat versetzt, so entsteht wiederum das orange $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$.

Die Stabilität der grünen Substanz ist vom pH-Wert der Reaktionslösung abhängig. Im schwach basischen Bereich (pH 7,6) bleibt die grüne Farbe mehrere Tage erhalten, während bei Erhöhung des pH-Wertes mit Natriumhydroxid unter TTCN-Abspaltung ein brauner Feststoff entsteht. Die Reaktionsfolge läßt sich im folgenden Diagramm zusammenfassen:



3.6.3 TTCN/TACN-Komplexe

$[Co(TTCN)(TACN)]^{3+}$

Da $[Co(TTCN)_2]^{3+}$ sich in seinen Eigenschaften sehr deutlich von seinem Triaza-Analogen unterscheidet, ist es interessant, den gemischten Komplex $[Co(TTCN)(TACN)]^{3+}$ darzustellen und mit den beiden Bis-Ligand-Verbindungen zu vergleichen.

In wasserhaltigem Isopropanol wird $[Co(TACN)Cl_2]$ mit dreifachem Überschuß Silbernitrat versetzt. Die Labilität der Chloroliganden führt zur Ausfällung des schwerlöslichen Silberchlorids und zur Bildung des roten $[Co(TACN)(H_2O)_3]^{3+}$. Eine Lösung dieses Komplexes kann man nun mit äquimolarer Menge TTCN solange im Rückfluß erhitzen, bis das orangefarbige $[Co(TTCN)(TACN)]^{3+}$ entsteht. Nach Verdampfung des Lösungsmittels fällt diese Substanz als Nitratsalz aus und ist in Wasser unter Zugabe von NaX (mit $X = Br^-, ClO_4^-, PF_6^-$) umkristallisierbar. Diese von Schlessinger zur Darstellung gemischter Triaminkobalt(III)-Verbindungen verwendete Methode ^[78,79] beruht auf der kinetischen Inertheit des koordinierten Makrocyclus TACN und wird hier erstmalig mit einem Thioetherliganden angewendet. Alle anderen Versuche, das gewünschte Produkt zu isolieren, schlugen fehl.

Im IR-Spektrum des $[Co(TTCN)(TACN)]^{3+}$ ist bei 3200 cm^{-1} eine intensive NH-Valenzschwingung zu erkennen. Die charakteristischen Schwingungen des TTCN werden von denen des TACN überlagert.

Vom Bromidsalz konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden.

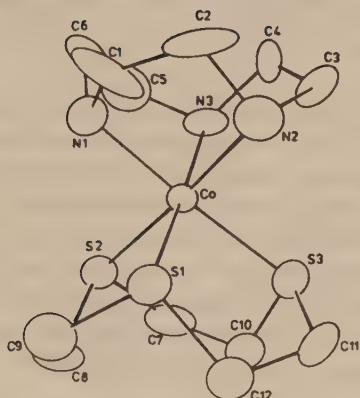


Abbildung 34

Röntgenstruktur des $[Co(TTCN)(TACN)]Br_3 \cdot 3H_2O$

Es ist nicht möglich, die Konfiguration der $\overline{Co-N-C-C-N}$ Fünfringe zu bestimmen, da es zu Fehlordnungen im Einkristall kommt. Dies führt auch zu relativ großen Anisotropiefaktoren für die Kohlenstoffatome C1 bis C6.

Die folgende Tabelle gibt die wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel wieder:

Co-S1	2,237(4) Å	Co-N1	1,957(12) Å
Co-S2	2,248(4) Å	Co-N2	1,957(13) Å
Co-S3	2,255(4) Å	Co-N3	1,970(12) Å
S1-Co-S2	90,0(1)°	N1-Co-N2	85,3(5)°
S1-Co-S3	90,0(2)°	N1-Co-N3	84,9(5)°
S2-Co-S3	92,1(4)°	N2-Co-N3	84,5(5)°
S1-Co-N1	91,7(3)°	S1-Co-N3	175,0(4)°
S1-Co-N2	91,5(4)°	S2-Co-N2	177,1(4)°
S2-Co-N1	92,1(4)°	S3-Co-N2	176,8(4)°

S2-Co-N3	93,9(4)°
S3-Co-N2	92,0(4)°
S3-Co-N3	93,2(4)°

Wie aus den Werten hervorgeht, liegt eine verzerrt oktaedrische CoS_2N_2 -Struktur vor. Während die S-Co-S-Bindungswinkel nahezu den Oktaederwinkeln entsprechen, sind die N-Co-N-Winkel im facial koordinierenden TACN deutlich gestaucht (ca. 5°). Dies ist auf die unterschiedlichen Radien der Thioetherschwefel- und Aminstickstoffatome zurückzuführen, die bei ansonsten gleichem Liganden eine unterschiedliche Ringgröße bewirken.

Nachfolgend ist ein Vergleich mit den mittleren Bindungslängen anderer $[\text{CoS}_2\text{N}_2]^{3+}$ - bzw. $[\text{CoS}_2\text{N}_4]^{3+}$ -Komplexen aufgeführt:

Verbindung	d(Co-S) [Å]	d(Co-N) [Å]
$[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{3+}$	2,247	1,961
$[\text{Co}(\text{azacapten})]^{3+}$ (102)	2,226	2,009
$[\text{Co}(\text{TASN})_2]^{3+}$ (102)	2,238	1,984

TASN = 1-Thia-4,7-diazacyclononan

azacapten = (siehe Abbildung 35)



Abbildung 35

Struktur des Liganden azacapten

Für eine d^6 -low-spin-Konfiguration ist das Auftreten zweier spinerlaubter d-d-Übergänge (${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}$ / ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{2g}$) im Elektronenanregungsspektrum charakteristisch. Die Absorptionsma-

xima des $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{3+}$ bei 476 nm ($\epsilon = 300 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und 365 nm (sh) entsprechen diesen. Die energiereichere Bande ist lediglich als Schulter der intensiven S $\rightarrow$ Co Charge-Transfer-Anregung (289 nm / $20000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) zu erkennen.

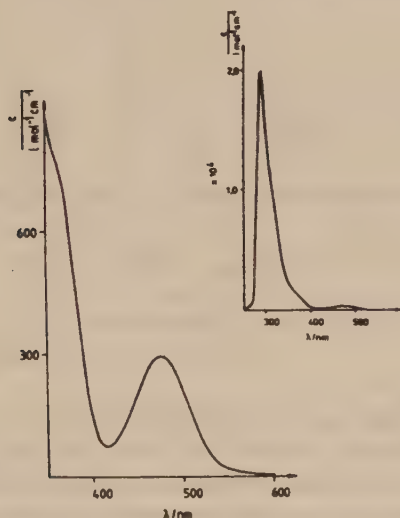


Abbildung 36

Elektronenanregungsspektrum des $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{3+}$ in H_2O

Im $[\text{Co}(\text{azacpten})]^{3+}$ sind die d-d-Maxima geringfügig zu niedrigerer Energie verschoben: 489 nm, 373 nm (108) .

Die Messung der magnetischen Suszeptibilitäten im Temperaturbereich 98–293 K zeigt das für Kobalt(III)-Komplexe übliche magnetische Verhalten.

Wie aus dem 400 MHz ^1H -NMR-Spektrum des $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{3+}$ hervorgeht, treten bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_1 = 2,96\text{--}3,06$ ppm, $\delta_2 = 3,27\text{--}3,37$ ppm und $\delta_3 = 3,41\text{--}3,57$ ppm drei kompliziert aufgesplante Signale auf. Die Integration ergibt ein

Verhältnis von 6:6:12 Protonen. Eine Spreizung des Spektrums verdeutlicht, daß es sich bei dem Multiplett δ_3 um eine Überlagerung zweier zu δ_1 und δ_2 spiegelbildlicher Signale handelt: $\delta_{3a} = 3,41\text{--}3,49$ ppm und $\delta_{3b} = 3,49\text{--}3,57$ ppm.

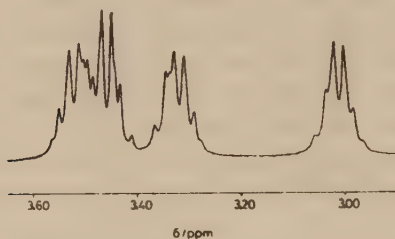


Abbildung 37

^1H -NMR-Spektrum des $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{3+}$ in D_2O

Die Integration legt nahe, daß die vier Multipletts von den jeweils sechs axialen und equatorialen Protonen der Liganden TTCN und TACN verursacht werden. Aufgrund der Signalform ist eine Zuordnung von δ_1 zu δ_{3a} und δ_2 zu δ_{3b} möglich. Die jeweilige Tieffeldverschiebung und die unterschiedliche Differenz der chemischen Verschiebungen beider Signelpaare läßt die Interpretation zu, daß es sich bei den Multipletts δ_1 und δ_{3a} um die Resonanzfrequenz der Protonen des Aminliganden und bei δ_2 und δ_{3b} um die des Thioethers handelt. (siehe Kapitel 3.6.4).

Bei der Aufnahme eines ^{59}Co -NMR-Spektrums in einer (2+1) $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ -Mischung erkennt man bei $\delta = 4061,5$ bis $4047,3$ ppm bzgl. $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ ein aufgespaltenes Signal.

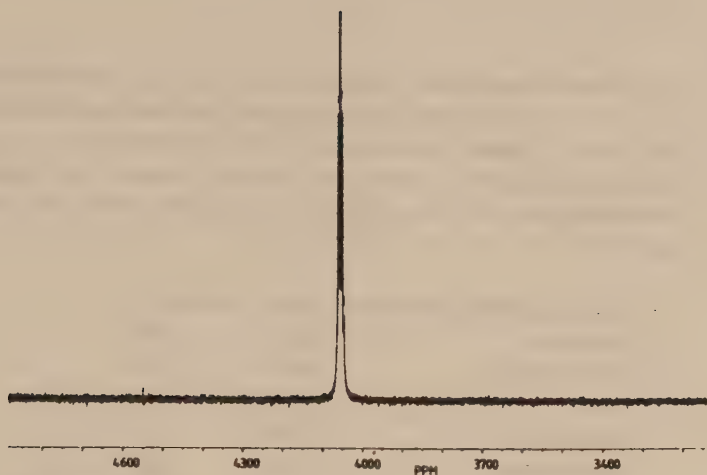
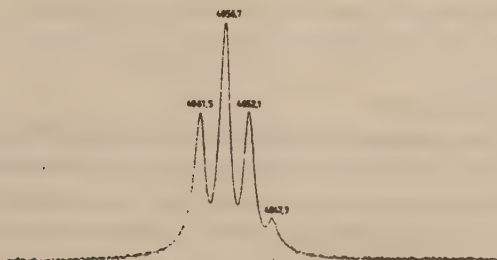


Abbildung 38

^{59}Co -NMR-Spektrum des $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^*$ in $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ (1:2)
(chemische Verschiebung bezgl. $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$)

Diese Aufspaltung ist auf den Austausch der Aminprotonen des TACN gegen Deuteriumatome des Lösungsmittels zurückzuführen. Bei der Untersuchung dieser Substitutionsreaktion bei dem Komplex $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}$ wurde eine Verschiebung zu höherem Feld von 5 ppm pro Deuteriumatom festgestellt (104,106). Im Falle des $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^*$ wird ein Deuteriumshift von 4,7 ppm gefunden.



Die cyclovoltammetrische Untersuchung zeigt im Potentialbereich +0,2 bis -1,4 V vs. NHE zwei reversible Einelektronenübergänge, die den beiden Redoxpaaren $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{3+/2+}$ und $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{2+/+}$ zugeordnet werden können. Die formalen Redoxpotentiale sind denen anderer $[\text{CoS}_3\text{N}_3]$ -Komplexe sehr ähnlich [106] :

Formale Redoxpotentiale E^0 in [V vs. NHE]

Liganden	$\text{Co}^{3+/2+}$	$\text{Co}^{2+/+}$
(TTCN)(TACN)	+0,01	-1,15
ten	+0,06	-
azacapten	+0,01	-
(NO_2)capten	+0,10	-1,11
(NH_3^+)capten	+0,06	-1,22

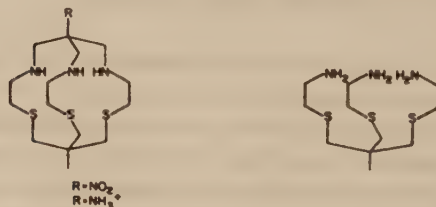


Abbildung 39

Strukturen der Liganden (NO_2)capten, (NH_3^+)capten und ten

$[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{2+}$

Das elektrochemische Verhalten des $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})](\text{ClO}_4)_2$ macht deutlich, daß die Darstellung des entsprechenden zweiwertigen Komplexes möglich ist. Wird eine wäßrige Lösung der Kobalt(III)-Verbindung mit überschüssigem Zinkpulver bei Raumtemperatur etwa eine Stunde gerührt, so entsteht eine violette Lösung. Das Cyclovoltammogramm entspricht dem der Ausgangsverbindung, und auch das Elektronenanregungsspektrum weist auf eine Reduktion zum $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{2+}$ hin.

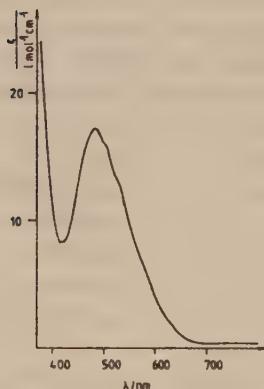


Abbildung 40

Elektronenanregungsspektrum des $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{3+}$ in H_2O unter Argon

Die Absorptionsmaxima bei 370 nm (sh), 478 nm (17), 505 nm (sh), 530 nm (sh) lassen keine eindeutige Entscheidung darüber zu, ob eine high-spin- oder low-spin- d^7 -Elektronenkonfiguration vorliegt. Bisher erwies es sich als unmöglich, ein festes Produkt zu isolieren, da sich die Reaktionslösung auch unter anaeroben Bedingungen innerhalb weniger Stunden zersetzt.

3.6.4 Vergleich der Komplexe $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{3+}$ und $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$

In dieser Komplexreihe wird der Übergang von einer CoN_6 - über eine CoN_2S_2 - zu einer CoS_6 -Koordinationssphäre realisiert. Da alle drei Verbindungen nahezu isostrukturell sind, kann man den Einfluß der Thioetherkoordination auf die physikochemischen Eigenschaften analysieren.

Die Röntgenstrukturanalysen ²⁾ zeigen, daß die drei Komplexe oktaedrisch koordiniert sind (97,107). Eine Gegenüberstellung der mittleren Bindungslängen und facialen Bindungswinkel ist nachfolgend aufgeführt:

	(TACN) ₂	(TTCN)(TACN)	(TTCN) ₂
Co-S [Å]	-	2,247	2,253
Co-N [Å]	1,974	1,961	-
S-Co-S [°]	-	90,7	89,9
N-Co-N [°]	85	84,9	-

Während beim CoS₄-Polyeder keine signifikante Abweichung vom idealen Oktaederwinkel (90°) auftritt, erkennt man eine trigonale Verzerrung beim [Co(TACN)₂]³⁺, die durch die sterischen Ansprüche des Stickstoff-Neunringes begründet ist. Der gesamte TACN-Ring ist kleiner als der TTCN-Ring. Im [Co(TTCN)(TACN)]³⁺ addieren sich diese Einflüsse. Vergleicht man die Bindungslängen untereinander, so stellt man fest, daß der Co-N-Abstand im CoS₃N₂-Komplex etwas kürzer ist als im [Co(TACN)₂]³⁺ ($\Delta = 0,013$ Å). Der Trans-Einfluß der Thioether auf die Co-N-Bindung ist also nur sehr klein. Dieses Ergebnis steht mit Beobachtungen an anderen Thioether-Amin-Verbindungen im Einklang [106]. Der Co-S-Abstand unterscheidet sich bei den Komplexen [Co(TTCN)(TACN)]³⁺ und [Co(TTCN)₂]³⁺ im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß in der S₂N₂-Verbindung eine Addition der strukturellen Einflüsse der TTCN- und TACN-Koordination ohne gegenseitige Beeinflussung der beiden Liganden stattfindet.

Die Gegenüberstellung der Redoxpotentiale einiger [CoY_nN_{6-n}]-Komplexe (Y = O, S / 0 < n < 6) verdeutlicht einen interessanten Zusammenhang:

²⁾ Vom [Co(TACN)₂]³⁺ liegen keine Daten vor. Aufgrund der ansonsten gleichen Eigenschaften kann aber davon ausgegangen werden, daß die Verbindung isostrukturell mit [Co((R)-MeTACN)₂]³⁺ ((R)-MeTACN = (R)-2-Methyl-1,4,7-triazacyclononan) ist.

Formale Redoxpotentiale E^0 in [V vs. NHE]

Verbindung	n	$\text{Co}^{3+}/^{2+}$	$\text{Co}^{3+/+}$	Lit.
$[\text{Co}(\text{TACN})_3]$	0	-0,41	-	[31]
$[\text{Co}(\text{TACN})(\text{TASN})]$	1	-0,20	-	[10]
$[\text{Co}(\text{TASN})_2]$	2	-0,08	-	[10]
$[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]$	3	+0,01	-1,15	
$[\text{Co}(\text{TTCN})_2]$	6	+0,42	-0,48	[97]
$[\text{Co}(\text{TACN})(\text{TAON})]$	1	0,00	-	[10]
$[\text{Co}(\text{TAON})_2]$	2	+0,43	-	[100]

TAON = 1-Oxa-4,7-diazacyclononan

TASN = 1-Thia-4,7-diazacyclononan

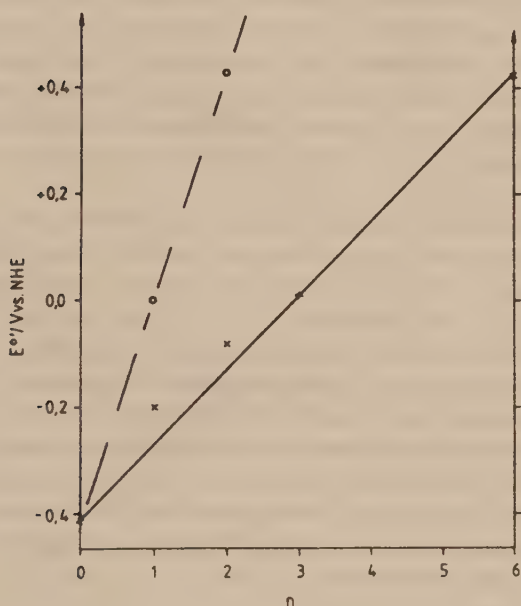


Abbildung 41

Auftragung der Redoxpotentiale der Komplexe $[\text{CoY}_n\text{N}_{6-n}]^{3+}$

(Y = O, S) gegen n (x: Y = S / o: Y = O)

Aus der Abbildung geht hervor, daß eine lineare Beziehung zwischen den Redoxpotentialen der drei Systeme $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+/2+}$, $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{3+/2+}$ und $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+/2+}$ besteht. Da die Potentialwerte thermodynamische Größen und damit Grundzustandsphänomene sind, liegt eine Abhängigkeit von der Struktur vor. Die Meßwerte stehen also mit dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalysen in Einklang. Die Abweichungen bei den Potentialen der TASN-Komplexe ist auf eine ligandenbedingte Verzerrung der oktaedrischen Kobalt-Koordinationsphäre zurückzuführen [103]. Dies macht deutlich, daß die Redoxpotentiale sehr empfindlich auf Strukturänderungen reagieren. Eine Verallgemeinerung dieses linearen Zusammenhanges zwischen der Anzahl der koordinierten Thioether und den Potentialen ist deshalb nicht möglich. Die Zunahme der Stabilisierung der zweiwertigen Oxidationsstufe mit zunehmender Schwefel-Koordination liegt sowohl im Anwachsen der Ringgröße der Liganden (Stabilisierung größerer Metallzentren) als auch in der π -Akzeptorfähigkeit der Thioether begründet.

Setzt man einen ähnlichen linearen Zusammenhang im Falle der Ether-Koordination voraus, so kann man für das CoO_3 -System $[\text{Co}(\text{TOCN})_2]^{3+}$ ($\text{TOCN} = 1,4,7$ -Trioxacyclononan) ein Potential von ca. +2,1 V vs. NHE berechnen.

Unter der Annahme, daß für das $\text{Co}^{3+/2+}$ -Redoxsystem ebenfalls die Mittelstellung des $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{3+/2+}$ gilt, läßt sich für den Übergang $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+/2+}$ ein Redoxpotential von etwa -1,8 V vs. NHE kalkulieren. Dies konnte allerdings aus experimentellen Gründen nicht verifiziert werden.

Abbildung 42 (nächste Seite) zeigt die ^1H -NMR-Spektren der Komplexe $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ und $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$, aufgenommen mit einem 400 MHz Spektrometer.

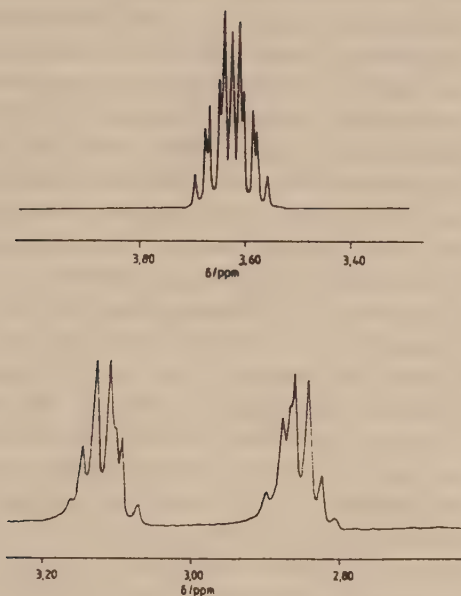


Abbildung 42

^1H -NMR-Spektren der Komplexe $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ (oben) und $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ (unten) in D_2O

Während bei den nicht koordinierten Liganden TTCN und TACN jeweils nur ein Singulett der äquivalenten Ringprotonen auftritt (TTCN: $\delta = 3,08$ ppm ⁽¹¹¹⁾ / TACN: $\delta = 2,72$ ppm ⁽¹⁰⁹⁾), erkennt man bei den Kobaltkomplexen ein kompliziertes Aufspaltungsbild. Dies ist darauf zurückzuführen, daß es durch die Koordination zu unterschiedlichen magnetischen Umgebungen der Protonen kommt. Eine exakte Zuordnung der einzelnen Signale ist nicht möglich.

Ein auffallender Unterschied zwischen den beiden abgebildeten Spektren besteht darin, daß beim $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ lediglich ein

symmetrisches Multipllett auftritt, während es im Falle des Aminkomplexes $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ zu einer deutlich unterschiedlichen chemischen Verschiebung zweier zueinander symmetrischer Signale ($\delta = 2,80\text{--}2,90$ ppm und $\delta = 3,06\text{--}3,16$ ppm) kommt. Diese entsprechen den jeweils zwölf equatorial bzw. axial zur Ringebene angeordneten Protonen der beiden TACN-Liganden. Die unterschiedliche Lage zum Kobalt(III)-Zentrum verursacht eine Differenz von $\Delta\delta = 0,26$ ppm (ca. 100 Hz). Da die Spektren in D_2O aufgenommen wurden, kann aufgrund des schnellen Protonenaustausches kein Signal für die Aminprotonen beobachtet werden.

Beim $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{3+}$ ist demgegenüber eine unterschiedliche chemische Verschiebung der axialen und equatorialen Ringprotonen sowohl beim TTCN als auch beim TACN zu erkennen (Abb. 37, S. 94). Die Differenz beträgt $\Delta\delta = 0,2$ ppm (ca. 80 Hz) (TTCN) und $\Delta\delta = 0,45$ ppm (ca. 180 Hz) (TACN). Der Einfluß des Kobalt-Zentrums ist aufgrund der nicht-zentrosymmetrischen Struktur im gemischten größer als in den beiden Bis-Komplexen.

Die ^{59}Co -NMR-Spektroskopie (^{59}Co : natürliche Häufigkeit: 100%, Quadrupolmoment: $0,4 \cdot 10^{-28}$ m², Kernspin: 7/2) ist eine empfindliche und aussagekräftige Methode zur Charakterisierung von Kobalt(III)-Verbindungen. Es werden chemische Verschiebungen der ^{59}Co -NMR-Signale von bis zu $13 \cdot 10^3$ ppm beobachtet ^[110]. Dieser enorm große Bereich konnte von Griffith und Orgel mit Hilfe der Kristallfeldtheorie erklärt werden ^[111]. Bringt man einen Kobalt(III)-Kern in ein magnetisches Feld, so kommt es zur teilweisen Besetzung des ersten angeregten Zustandes ($^1\text{T}_{1g}$) mit der Elektronenkonfiguration $(t_{2g})^5(e_g)^1$. Es entsteht ein paramagnetischer Anteil ("Restparamagnetismus" ^[111]), der die Abschirmung des ^{59}Co -Kerns beeinflusst und die Hauptursache der chemischen Verschiebung ist. Da dem energiearmen Absorptionsmaximum im Elektronenanregungsspektrum oktaedrischer low-spin-Kobalt(III)-Verbindungen der Übergang $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$ entspricht, sollte demnach ein Zusammenhang zwischen der Lage dieser Bande und der chemischen Verschiebung bestehen. Die nachfolgende

Tabelle und die Abbildung 43 b) stellen die Meßwerte der untersuchten Komplexe einander gegenüber:

Verbindung	δ ^{a)}	$\lambda_{\max}$ [nm]
$[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$	1502	476
$[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{3+}$	4067	476
$[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ [112]	6316	459

^{a)} in ppm bezgl. $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$

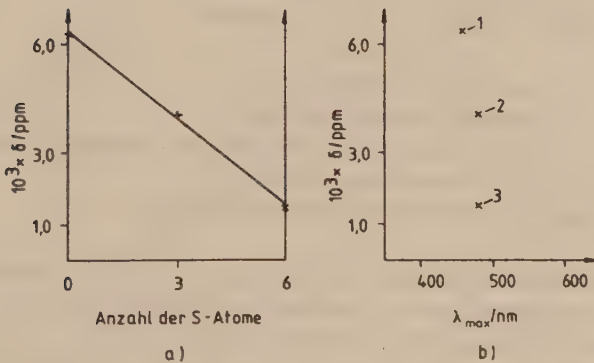


Abbildung 43

Auftragung der chemischen Verschiebung der ^{59}Co -NMR-Signale gegen die a) Anzahl der Schwefelatome

b) die Wellenlänge des Absorptionsmaximums

$^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$ 1 $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$

2 $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{3+}$

3 $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$

Auf den ersten Blick stehen diese Daten beziehungslos nebeneinander. Dies macht eine genauere Betrachtung der theoretischen Zusammenhänge notwendig [113-116] :

$$\nu = 1/2\pi \cdot \gamma \cdot H_0 \cdot (1 - \sigma_{dia} - \sigma_{para}) \quad (1)$$

ν = Resonanzfrequenz (im folgenden angegeben in δ (ppm)
bezgl. $K_3[Co(CN)_6]$)

γ = gyromagnetisches Verhältnis des ^{59}Co -Kerns

H_0 = Magnetfeldstärke

σ_{dia} = diamagnetische Abschirmungskonstante

σ_{para} = paramagnetische Abschirmungskonstante

$$\sigma_{para} = -32 \mu_B \cdot \langle 1/r^3 \rangle \cdot (k')^2 / \Delta E \quad (2)$$

μ_B = Bohr'sches Magneton

r = Abstand des Elektrons vom Kern

$\langle 1/r^3 \rangle$ = Mittelwert von $1/r^3$ aller 3d-Elektronen des Kobalt

k' = Orbital-Reduktions-Faktor

ΔE = Energie des Elektronenübergangs $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$

Die diamagnetische Abschirmungskonstante σ_{dia} ist näherungsweise unabhängig von den Liganden der Kobalt(III)-Komplexe.

Eine Auftragung von ν gegen λ_{max} ($^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$) ergibt entsprechend den Gleichungen (1) und (2) einen linearen Zusammenhang:

$$\nu = c_1 + c_2 \cdot \langle 1/r^3 \rangle \cdot (k')^2 / \Delta E \quad (3)$$

c_1, c_2 = zusammengefaßte Konstanten

Die Steigung der Geraden ist von der Stellung der Liganden im Periodensystem der Elemente abhängig (siehe Abbildung 44). Bei Donoratomen der zweiten Periode bewirkt der größere Radius und die bessere Überlappung der Orbitale mit denen des Kobalt(III)-Zentrums eine Abnahme des Faktors $\langle 1/r^3 \rangle \cdot (k')^2$.

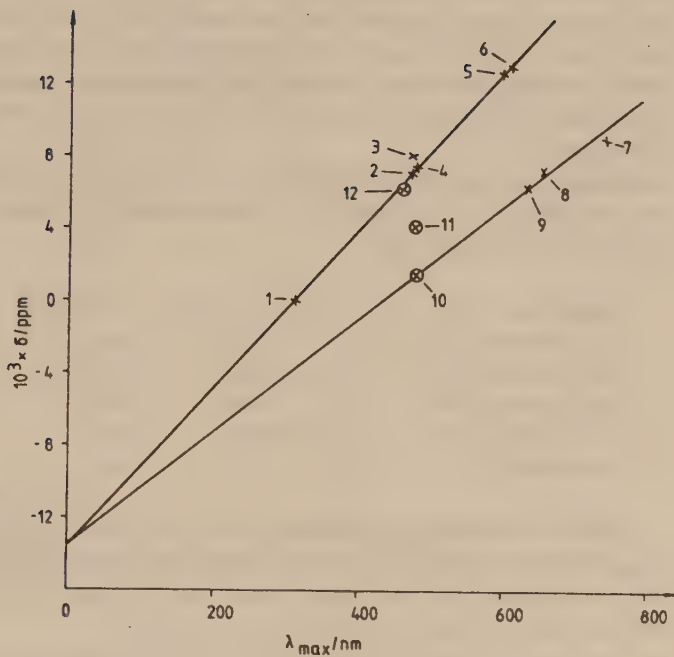


Abbildung 44

Auftragung der chemischen Verschiebung der ^{59}Co -NMR-Signale gegen die Wellenlänge des Absorptionsmaximums $\lambda_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$
 x : aus (112)

- 1 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ / 2 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ / 3 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ / 4 $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$
 5 $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ / 6 $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ / 7 $[\text{Co}(\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_3]$
 8 $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNH}_2)_3]$ / 9 $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CN}(\text{i-Pr})_2)_3]$ / 10 $[\text{Co}(\text{TTCN})_3]^{3+}$
 11 $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{3+}$ / 12 $[\text{Co}(\text{TACN})_3]^{3+}$

Die Daten der Komplexe $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ und $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ fügen sich zwanglos in dieses Bild ein. Der Unterschied einer Kobalt-Thioether- zu einer Kobalt-Thiolat-Bindung spielt dabei keine Rolle. Man erkennt nun auch, daß $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{3+}$ mit seiner CoS_2N_2 -Koordinationsphäre wiederum eine Mittelstellung einnimmt. Die Effekte der unterschiedlichen Liganden addieren sich auch in diesem Falle.

Abschließend sei auf die Abhängigkeit der Energie der Charge-Transfer-Bande von der Anzahl der Thioetheratome in $\text{CoS}_2\text{N}_{6-n}$ -Komplexen hingewiesen:

Verbindung	n	λ_{max} [nm]	E [kK]
$[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$	6	330	30,3
$[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{3+}$	3	289	34,6
$[\text{Co}(\text{TASN})_2]^{3+}$ [197]	2	286	35,0
$[\text{Co}(\text{TASN})(\text{TACN})]^{3+}$ [197]	1	276	36,2
$[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$	0	224	44,6

Bei den hier aufgeführten Werten handelt es sich um $\text{S} \rightarrow \text{Co}$ Charge-Transfer-Übergänge [10]. Das Maximum des Aminkomplexes $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ hat demzufolge eine andere Ursache ($\text{N} \rightarrow \text{Co}$ C.-T. oder $n \rightarrow n^*$ Ligand) und ist nicht vergleichbar.

Bei den Charge-Transfer-Banden kommt es zur Ladungsübertragung vom Schwefel zum Kobalt(III), d. h. zu einer partiellen photochemischen Reduktion des Metallzentrums. Dieser Vorgang wird mit zunehmender Anzahl koordinierter Thioetheratome begünstigt. Ein anderes Maß für die Stabilisierung der zweiwertigen Oxidationsstufe sind die Redoxpotentiale der Komplexe. Folgerichtig liegt ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen der Energie der Charge-Transfer-Bande und den Potentialen der Systeme $[\text{CoS}_2\text{N}_{6-n}]^{3+/2+}$ vor. Abweichungen vom idealen Verlauf sind auf Verzerrungen der oktaedrischen Struktur zurückzuführen.

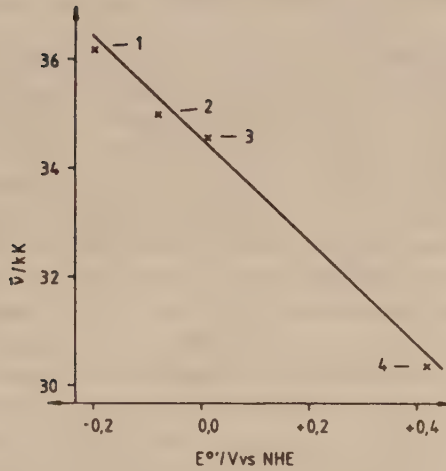


Abbildung 45

Auftragung der Energie der CT-Bande gegen das Redoxpotential:

1 $[\text{Co}(\text{TASN})(\text{TACN})]^{3+}$ / 2 $[\text{Co}(\text{TASN})_2]^{3+}$ / 3 $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{3+}$

4 $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$

3.7 Komplexe des TTCN mit Nickel

Die große Anzahl von Komplexverbindungen zeigt die Affinität des Nickel(II) zu Thioether-Schwefelatomen ^[5]. Erstmals wurde $[\text{Ni}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ von Glass und Mitarbeitern 1983 dargestellt und röntgenstrukturanalytisch untersucht ^[12]. Durch die Reproduktion dieser Verbindung gelang nun eine weitergehende Charakterisierung mit anderen physikochemischen Methoden.

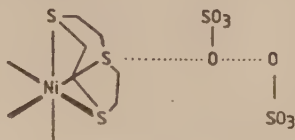
Bei der Umsetzung von Nickel(II)-Salzen mit TTCN im Verhältnis 1:2 in organischem Lösungsmittel entsteht nach kurzer Reaktionszeit bei 20°C das violette $[\text{Ni}(\text{TTCN})_2]^{2+}$. Diese Substanz kann in Wasser unter Zugabe von Natriumperchlorat umkristallisiert werden. Aus der Messung der magnetischen Suszeptibilitäten im Temperaturbereich 98-293 K läßt sich ein magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 3,06$ B. M. berechnen. Dieser Wert ist typisch für ein d^8 -System in oktaedrischer Koordinationssphäre mit "normalem" magnetischem Verhalten ^[95].

Die cyclovoltammetrische Untersuchung des $[\text{Ni}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ in Acetonitril im Potentialbereich +2,0 bis -0,6 V (vs. Ag/AgCl/ges. LiCl-/EtOH-Referenzelektrode) läßt einen quasi-reversiblen Eielektronenübergang erkennen. Das Potential dieses Prozesses liegt bei $E^0 = +0,97$ V vs. Fc^+/Fc und ist somit im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch mit dem Potential des Elektronenüberganges $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{3+/2+}$ ^[59]. Da nachgewiesen werden konnte, daß es sich im Falle des Eisenzentrums um eine metallzentrierte Oxidation handelt, kann man darauf schließen, daß es zu einem zufälligen, wenn auch ungewöhnlichen Zusammenfallen beider Potentiale kommt. Bei dem analogen Bis-Aminkomplex $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{2+}$ tritt eine wesentlich größere Stabilisierung der zweiwertigen Oxidationsstufe als beim $[\text{Fe}(\text{TACN})_2]^{2+}$ auf ^[31].

Verbindung	$E^0(\text{Fe}^{3+}/2+)$	$E^0(\text{Ni}^{3+}/2+)$
$[\text{M}(\text{TACN})_2]^{3+/2+}$	+0,13	+0,95
$[\text{M}(\text{TTCN})_2]^{3+/2+}$	+1,38	+1,37

Angaben in V vs. NHE (Umrechnung der Potentialwerte im organischen Medium auf NHE nach Gagné ^[96])

Eine präparative Darstellung des $[\text{Ni}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ ist bisher nicht gelungen. Bei der Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ mit Blei(IV)-oxid in saurem Medium entsteht eine farblose Lösung, aus der kein Nickelkomplex isoliert werden konnte. Die Reaktion mit Natriumperoxodisulfat führt zu einem braunen Feststoff. Die Elementaranalyse und die Daten der Magnetmessung weisen auf den Komplex $[\text{Ni}(\text{TTCN})_2](\text{S}_2\text{O}_8)$ hin. Bei Lösungsversuchen entsteht immer $[\text{Ni}(\text{TTCN})_2]^{2+}$. Die Farbänderung könnte mit der Bildung eines Assoziates erklärt werden [117] :



Das Elektronenanregungsspektrum des $[\text{Ni}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ in Acetonitril-Lösung zeigt folgende Absorptionsmaxima: 784 nm ($\epsilon = 27 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 527 nm (26), 325 nm ($1,4 \cdot 10^4$).

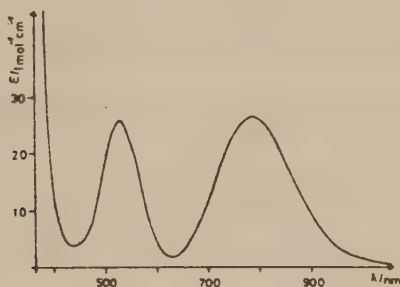


Abbildung 46

Elektronenanregungsspektrum des $[\text{Ni}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ in Acetonitril

Für ein d^8 -System in oktaedrischer Koordinationssphäre können diesen Banden folgende elektronische Übergänge zugeordnet werden: ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ (784 nm) und ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (527 nm). Der erwartete dritte Übergang ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (P) wird von einer inten-

siven Charge-Transfer-Bande bei 325 nm verdeckt. Aus den Energien der Maxima lassen sich die Ligandenfeldparameter berechnen. Für $[\text{Ni}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ ergibt sich: $Dq = 1276 \text{ cm}^{-1}$ und $B = 680 \text{ cm}^{-1}$.

Die folgende Tabelle ermöglicht einen Vergleich mit anderen Nickel(II)-Komplexen:

Verbindung	λ_{max} [nm]	Dq [cm^{-1}]	B [cm^{-1}]
$[\text{Ni}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ [58]	784 (27), 527 (26)	1276	680
$[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{2+}$ [110]	870, 800, 505, 325	1250	853
$[\text{Ni}(\text{TASN})_2]^{2+}$ [120]	952 (sh), 850, 520	1156	-
$[\text{Ni}(\text{12aneS}_3)_2]^{2+}$ [119]	971 (sh), 893 (18) 571 (31)	1120	713
$[\text{Ni}(\text{18aneS}_6)_2]^{2+}$ [121]	814 (24), 520 (27)	1229	-
$[\text{Ni}(\text{24aneS}_9)_2]^{2+}$ [121]	905 (100), 590 (70)	1105	-

TASN = 1-Thia-4,7-diazacyclononan

12aneS₃ = 1,5,9-Trithiacyclododecan

18aneS₆ = 1,4,7,10,13,16-Hexathiacyclooctadecan

24aneS₉ = 1,5,9,13,17,21-Hexathiacyclotetraicosan

Ein Vergleich mit dem Triazaliganden TACN ergibt, daß der Thioether TTCN in Nickel(II)-Verbindungen einen etwas stärkeren Liganden darstellt. Die Ligandenfeldstärke Dq ist bei beiden Bis-Komplexen nahezu gleich. Entsprechend der Stellung in der nephelauxetischen Reihe zeigt der niedrigere B-Wert bei dem Komplex $[\text{Ni}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ eine größere Kovalenz der Nickel-Schwefel-Bindung an, was auf die π -Akzeptorfähigkeit der Schwefelatome zurückzuführen ist.

Betrachtet man die Dq-Werte der drei Bis-Cyclononan-Verbindungen $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ und $[\text{Ni}(\text{TASN})_2]^{2+}$, so stellt man folgende Reihenfolge fest:



Die große Stabilität des $[\text{Ni}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ kann also nicht allein auf die Tatsache einer Thioetherkoordination zurückzuführen sein, sondern muß auch sterische Hintergründe haben. Im TASN-Komplex kommt es aufgrund des heterogenen Aufbaus des 9-Ringes zu einer Verzerrung der oktaedrischen Struktur (mittlere Ni-N-Bindungslänge: 2,11 Å, Ni-S: 2,42 Å) ⁽¹²⁰⁾.

Dieser sterische Aspekt wird auch bei der Gegenüberstellung von $[\text{Ni}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ und $[\text{Ni}(\text{12aneS}_3)_2]^{2+}$ deutlich. Die vergleichsweise große Stabilität der TTCN-Verbindung zeigt die Bedeutung der 9-Ring-Koordination. Da vom $[\text{Ni}(\text{12aneS}_3)_2]^{2+}$ keine Strukturdaten vorliegen, ist zur genaueren Interpretation die Betrachtung der entsprechenden Hexathia-Komplexe notwendig. Bei beiden kommt es zur Ausbildung von oktaedrischen NiS_6 -Einheiten. Der Dq-Wert des $[\text{Ni}(\text{18aneS}_6)]^{2+}$ ist zwar kleiner als der des $[\text{Ni}(\text{TTCN})_2]^{2+}$, aber deutlich größer als der des $[\text{Ni}(\text{24aneS}_6)]^{2+}$. Der mittlere Nickel-Schwefel-Abstand ist mit dem im $[\text{Ni}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ nahezu identisch und liegt mit 2,39 Å ^(12,121,122) deutlich unter 2,44 Å, der Summe der Kovalenzradien des Nickel(II) und des Thioetherschwefels. Im $[\text{Ni}(\text{24aneS}_6)]^{2+}$ findet man hingegen eine durchschnittliche Ni-S-Bindungslänge von 2,43 Å ⁽¹²¹⁾. Es zeigt sich also, daß mit der Verkürzung des Nickel-Schwefel-Abstandes aufgrund sterischer Effekte der Liganden eine Erhöhung der Ligan-denfeldstärke einhergeht. Dies ist auf eine bessere Überlappung der d-Orbitale des Nickels mit den Orbitalen des Schwefels zurückzuführen.

Die große Stabilität des Bis-TTCN-Nickel-Komplexes wird also vom Zusammentreffen sterischer (9-Ring-Koordination) und elektronischer (π -Akzeptorfähigkeit der Thioether) Effekte verursacht.

3.8 Komplexe des TTCN mit Platinmetallen

Schon seit langem ist bekannt, daß Thioetherkomplexe der Platinmetalle ähnlich den Phosphinkomplexen katalytisch wirksam sein können ^[123,124]. Dieses Verhalten sollte auf die elektronischen Eigenschaften des koordinierten Thioethers zurückzuführen sein. Bisher allerdings fehlten zur genaueren Untersuchung stabile - insbesondere homoleptische - Thioetherkomplexe. Vor diesem Hintergrund erscheint es interessant, TTCN-Verbindungen mit Platinmetallen zu untersuchen, da mit anderen Elementen Komplexe mit ungewöhnlichen optischen, kinetischen und Redox Eigenschaften entstehen. Denkbar ist auch, daß Bis-Komplexe mit diesem Liganden photochemisch aktiv sind (entsprechend $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$) ^[125].

3.8.1 Ruthenium

In drei Arbeitskreisen wurde nahezu gleichzeitig und unabhängig voneinander die Ruthenium-Chemie des TTCN untersucht. Dabei gelang es auf drei verschiedene Arten, den ersten RuS_6 -Komplex $[\text{Ru}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ darzustellen: Nach dem Verfahren von Pedersen ^[126] wurde von uns " $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ " bei 190°C in DMSO entwässert. Gibt man zu dieser Lösung einen großen Überschuß TTCN (1:3,75) und erhitzt auf 140°C , so fällt beim Abkühlen das Produkt $[\text{Ru}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ aus. M. Schröder und seine Gruppe gingen bei der Darstellung vom reaktiven $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_4)]_2$ aus und setzten diese Verbindung bei Raumtemperatur in Methanol mit einem 4,4-fachen Überschuß TTCN um ^[127]. S. C. Rawle und S. R. Cooper ^[128] konnten $[\text{Ru}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ nach der Umsetzung von $\text{Ru}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ mit TTCN (1:3) in Methanol und nach 72-stündigem Erhitzen im Rückfluß isolieren. Allen drei Methoden ist gemein, daß das " $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ " in eine reaktive Ausgangsverbindung überführt werden muß, da es durch TTCN allein nicht gelingt, die koordinierten Chloratome zu substituieren. Dabei spielt keine Rolle, ob von einer Ru(II) - oder einer Ru(III) -Verbindung

ausgegangen wird. Der im Überschuß eingesetzte Ligand dient als Reduktionsmittel, so daß in allen Fällen $[\text{Ru}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ entsteht. Dieses Verhalten spiegelt bereits die enorme Stabilisierung der zweiwertigen Oxidationsstufe wider. Cyclovoltammetrische Messungen in sorgfältig getrocknetem Acetonitril zeigen, daß erst bei einem Potential von $E^0 = +1,41 \text{ V vs. Fc}^+/ \text{Fc}$ (etwa $+1,8 \text{ V vs. NHE}$) ⁽⁸⁸⁾ eine quasi-reversible Oxidation erfolgt. Wir nehmen an, daß es sich dabei um den Redox-Übergang $\text{Ru}^{2+}/^{3+}$ handelt. Allerdings kann bei einem derart hohen Potential auch die Oxidation des Liganden nicht ausgeschlossen werden. Die folgende Tabelle zeigt eine Gegenüberstellung der Redoxpaare $\text{M}^{2+}/^{3+}$ des Eisens und des Rutheniums mit den Liganden TTCN, TACN und NH_3 :

Liganden	$\text{Fe}^{2+}/^{3+}$	$\text{Ru}^{2+}/^{3+}$
$(\text{TTCN})_2$	+1,38 V	+1,78 V
$(\text{TACN})_2$	+0,13 V	+0,37 V
$(\text{NH}_3)_6$		+0,05 V

(alle Potentiale in V vs. NHE)

Die Tabelle weist auf sehr eindrucksvolle Weise die enorme Stabilisierung der zweiwertigen Oxidationsstufe durch den Liganden TTCN nach. Die kathodische Verschiebung des Redoxpotentials beim Übergang vom Eisen zum Ruthenium findet man ebenfalls bei anderen Ligandsystemen.

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß bei einem Potential von $E_{\text{pred}} = -2,25 \text{ V vs. Fc}^+/ \text{Fc}$ eine irreversible Reduktion des $[\text{Ru}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ unter Ligandenspaltung auftritt.

Messungen der magnetischen Suszeptibilität im Temperaturbereich 98 - 293 K) zeigen, daß es sich bei $[\text{Ru}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ erwartungsgemäß um ein d^6 -low-spin-System handelt. Im ^1H -NMR-Spektrum findet man bei einer Meßfrequenz von 80 MHz für die CH_2 -Ringprotonen des Liganden ein verbreitertes Signal bei $\delta = 2,78 \text{ ppm}$ in D_2O bzw. 2,90 ppm in $\text{DMSO}-d_6$. Bei größerer Auflösung (Meßfrequenz 300 MHz) zeigt sich, daß es sich analog $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{2+}$

und $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ um ein kompliziertes 2. Ordnungs-Spektrum mit 16 Peaks handelt [65] .

$[\text{Ru}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ ist sowohl im festen Zustand als auch in Lösung farblos. Man erkennt bei der Aufnahme eines Elektronenanregungsspektrums der wäßrigen Lösung des Komplexes drei Banden: 341 nm $\langle 160 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \rangle$, 293 $\langle 183 \rangle$ und 220 $\langle 2 \cdot 10^4 \rangle$.

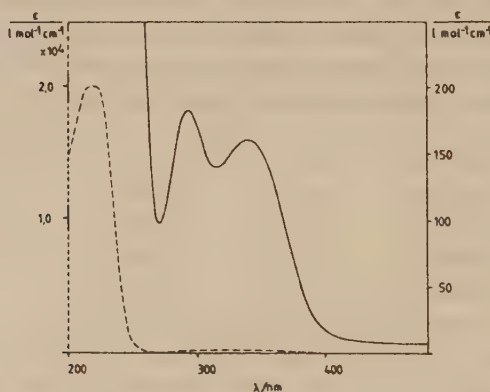


Abbildung 47

Elektronenanregungsspektrum des $[\text{Ru}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ in H_2O

Diese Banden kann man für ein oktaedrisches low-spin-System den Übergängen ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}$ (341 nm) und ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{2g}$ (293 nm) zuordnen. Bei der Bande bei 220 nm handelt es sich um einen Charge Transfer-Übergang. Aus den beiden d-d-Absorptionsmaxima lassen sich die Ligandenfeldstärke 10Dq und der Racah-Parameter B mit folgenden Näherungen bestimmen:

$${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g} = 10\text{Dq} - C$$

$${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{2g} = 10\text{Dq} - C + 16 B$$

(unter der Annahme, daß $C = 4 \cdot B$)

Es ergibt sich für $[\text{Ru}(\text{TTCN})_2]^{2+}$: $10Dq = 30530 \text{ cm}^{-1}$ und $B = 300 \text{ cm}^{-1}$. In der folgenden Tabelle sind diese Werte für verschiedene Liganden (berechnet nach denselben Gleichungen) zusammengefaßt:

Verbindung	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ $\nu \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ $\nu \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	Lit.	$10Dq$ $[\text{cm}^{-1}]$	B $[\text{cm}^{-1}]$
$\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	18870	25640	[129]	20560	423
$\text{Ru}(\text{en})_3^{2+}$	27030	33220	[130]	28580	387
$\text{Ru}(\text{dien})_2^{2+}$	27620	33900	[130]	29190	393
$\text{Ru}(\text{TACN})_2^{2+}$	27933		[131]		
$\text{Ru}(\text{TTCN})_2^{2+}$	29330	34130		30530	300
$\text{Ru}(\text{TTN})_2^{2+}$	28410	32470	[65]	29430	254
$\text{Ru}(\text{12aneS}_3)_2^{2+}$	28740	32050	[65]	29570	207

Wie aus der Tabelle hervorgeht, ist die Ligandenfeldstärke der Thioether größer als die von Wasser oder offenkettigen Aminen. Leider ist ein direkter Vergleich zwischen TACN und TTCN nicht möglich, da der Übergang ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ im $[\text{Ru}(\text{TACN})_2]^{2+}$ durch eine CT-Bande überlagert ist. Eine Gegenüberstellung der offenkettigen Liganden TTN (2,5,8-Trithianonan) und dien (Diethylentriamin) ergibt, daß beide etwa die gleiche Ligandenfeldstärke besitzen. Auffallend ist auch die herausragende Stellung des TTCN. Aufgrund der Ringgröße und der Ringkonfiguration bildet TTCN ein deutlich stärkeres Ligandenfeld aus als der entsprechende S_2 -Zwölfring. Ein Vergleich der Racah-Parameter B zeigt ein deutliches Absinken dieses Wertes bei den Thioether-Liganden im Vergleich zu Amin- und Wasser-Liganden. Dies ist auf eine größere Kovalenz der Metall-Schwefel-Bindung wegen der π -Acidität der Thioether zurückzuführen. Dieses Ergebnis steht ebenfalls in Einklang mit der enormen Stabilisierung der zweiwertigen Oxidationsstufe im $[\text{Ru}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ [65, 77].

Durch Umkristallisieren von $[\text{Ru}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ in DMSO in Anwesenheit von NaBPh_4 gelang es, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu züchten.

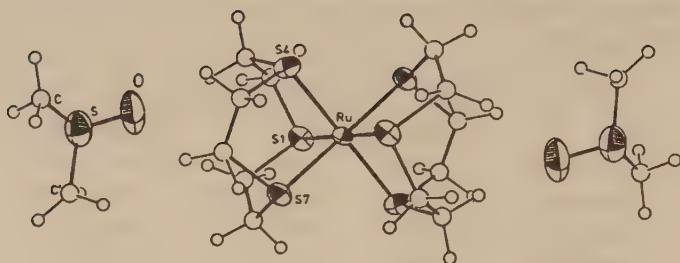


Abbildung 48

Röntgenstruktur des $[\text{Ru}(\text{TTCN})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2\text{DMSO}$

Es zeigt sich, daß zwei TTCN-Moleküle facial am Ru(II)-Zentrum gebunden sind, was zu einer oktaedrischen Koordinationssphäre führt. Einige wichtige Abstände und Winkel sind im folgenden aufgeführt:

$\text{Ru-S}(1) = 2,3272(14) \text{ \AA}$	$\text{S}(1)\text{-Ru-S}(4) = 87,87(5)^\circ$
$\text{Ru-S}(4) = 2,3357(14) \text{ \AA}$	$\text{S}(1)\text{-Ru-S}(7) = 91,91(5)^\circ$
$\text{Ru-S}(7) = 2,3331(14) \text{ \AA}$	$\text{S}(4)\text{-Ru-S}(7) = 91,74(5)^\circ$

Die Ru-S-Abstände liegen damit im Bereich bereits bekannter Ru(II)-Schwefel-Bindungslängen (2,26 bis 2,40 Å [132,133]). Bei der röntgenstrukturanalytischen Untersuchung des Komplexes ergibt sich eine weitere Besonderheit: jeweils zwei Lösungsmittelmoleküle (DMSO, CH_3CN oder CH_3NO_2) werden pro $[\text{Ru}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ -Einheit wohlgeordnet im Kristallgitter eingebaut. Es besteht eine Wechselwirkung zwischen den Sauerstoffatomen des DMSO und den Ethylenprotonen des TTCN-Ringes ($d_{\text{O-H}}$ = 2,201 bis 3,29 Å). Man kann daher von einer Koordination des DMSO in der zweiten Koordinationssphäre des Rutheniums sprechen.



Abbildung 49

Kalottenmodell des $[\text{Ru}(\text{TTCN})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2\text{DMSO}$

Für die Untersuchung der Reaktivität (z. B. katalytische Wirksamkeit) von Ru(II)-Thioether-Komplexen ist es wichtig, neben TTCN substitutionslabile Liganden am Ruthenium-Zentrum zu binden. Eine in dieser Hinsicht potentielle Ausgangsverbindung darzustellen, gelang durch die Umsetzung von " $\text{RuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ " mit TTCN in DMSO bei 60°C . Es entsteht das luftstabile $[\text{Ru}(\text{TTCN})_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}]^+$, das als PF_6^- - oder $(\text{I}_3)^-$ -Salz in kristalliner Form isoliert werden kann. Aufgrund IR-spektroskopischer Daten kann man schließen, daß ein DMSO-Molekül über Schwefel, das andere über Sauerstoff am Ru(II)-Zentrum koordiniert ist.

	$\nu_{(\text{so})}$ $[\text{cm}^{-1}]$	gefunden $[\text{cm}^{-1}]$
freies DMSO ⁽¹³⁹⁾	1055	
S-koordiniert	ca. 1100	1080-1100
O-koordiniert	ca. 1000-900	1000-1020

Wie die magnetische Messung zeigt, liegt im Temperaturbereich zwischen 98 und 460 K ein d^6 -low-spin-System vor. Die Banden im Elektronenanregungsspektrum 377 nm ($\epsilon \approx 450 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) und 307 (428) lassen sich somit den Übergängen $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$ und $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{2g}$ zuordnen. Mit den oben erwähnten Näherungen ergibt sich eine Ligandenfeldstärke $10\text{Dq} = 28040 \text{ cm}^{-1}$ und ein Racah-Parameter $B \approx 380 \text{ cm}^{-1}$. Ein Vergleich mit ähnlichen von Chatt und Mitarbeitern ⁽¹²³⁾ synthetisierten Komplexen zeigt

auch in diesem Falle die große Steigerung der Ligandenfeldstärke durch die Koordination von TTCN: Im Elektronenanregungsspektrum des $[\text{RuCl}_2(\text{MeSCH}_2\text{CH}_2\text{SMe})_2]$ treten bei 467 nm und 345 nm zwei Absorptionsmaxima auf; daraus ergibt sich: $10Dq = 23300 \text{ cm}^{-1}$ und $B = 475 \text{ cm}^{-1}$.

3.8.2 Palladium

TTCN ist aufgrund seiner endo-Konformation ⁽⁷⁾ und seiner Ringgröße optimal dazu geeignet, durch Ausbildung von Bis-Komplexen eine oktaedrische Koordination am Metallzentrum zu ermöglichen. Wie reagiert dieser Ligand aber mit Metallen, die vorwiegend quadratisch-planare Komplexe ausbilden? Zur Beantwortung dieser Frage wurde die Reaktion von Palladium(II) mit TTCN untersucht.

Setzt man Palladium(II)-acetat im Verhältnis 1:2 mit TTCN um, so entsteht in Methanol und Acetonitril eine grüne Lösung, aus der je nach Wassergehalt grüne und/oder blaue Kristalle ausfallen. In Acetonitril und Wasser lösen sich diese mit blauer Farbe. Bei der Aufnahme eines Elektronenanregungsspektrums erkennt man neben einer CT-Bande bei 297 nm ($\epsilon = 15300 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ein weiteres Absorptionsmaximum bei 616 nm ($\epsilon = 55 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$):

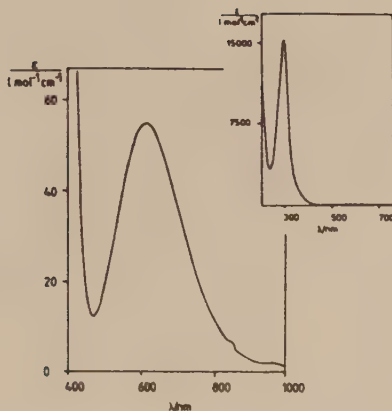


Abbildung 50

Elektronenanregungsspektrum des $[Pd(TTCN)_2]^+$ in Lösung

Das Auftreten dieser Bande ist ungewöhnlich und spricht dafür, daß keine einfache quadratisch-planare Struktur vorliegen kann. Aus diesem Grunde wurden von beiden Substanzen Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.

Es zeigt sich, daß sowohl in der grünen (I), als auch in der blauen (II) Substanz $[Pd(TTCN)_2]^+$ -Kationen und PF_6^- -Anionen vorliegen. Substanz II enthält zudem noch ein Molekül Kristallwasser pro $[Pd(TTCN)_2](PF_6)_2$ -Einheit. $[Pd(TTCN)_2]^+$ befindet sich in beiden Strukturen auf einem kristallographischen Inversionszentrum. Das zentrale Pd-Zentrum ist verzerrt oktaedrisch von sechs Schwefelatomen umgeben, wobei die vier equatorialen Pd-S-Abstände deutlich kürzer sind als die beiden axialen.

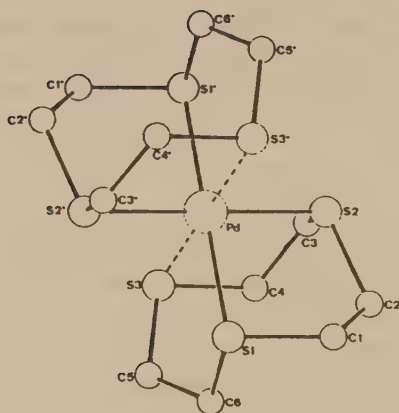


Abbildung 51

Röntgenstruktur des Kations $[Pd(TTCN)_2]^{2+}$

Die wichtigsten Winkel und Abstände sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

	I (grün)	II (blau)
d(Pd-S1) [Å]	2,333(2)	2,309(1)
d(Pd-S2) [Å]	2,318(2)	2,314(1)
d(Pd-S3) [Å]	2,957(2)	3,005(1)
S1-Pd-S2 [°]	88,6(1)	89,2(1)
S1-Pd-S3 [°]	83,2(1)	83,9(1)
S2-Pd-S3 [°]	83,1(1)	82,5(1)
Mittelwert der C-C-Abstände	1,51(1) Å	
Mittelwert der C-S-Abstände	1,82(1) Å	

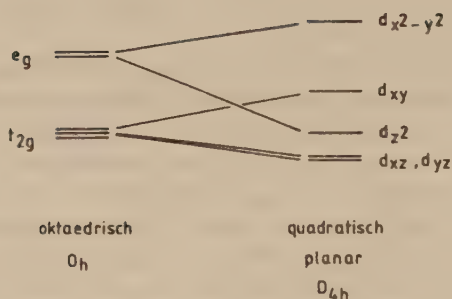
Der Pd-S-Abstand bei den equatorialen Pd-S-Bindungen ist mit ca. 2,32 Å ähnlich denen bereits bekannter Pd-Thioether-Verbindungen ^[97] und entspricht der Summe der Kovalenzradien von

Pd^{2+} und S^{2-} . Demgegenüber sind die axialen Bindungen mit ca. 3,0 Å deutlich verlängert. Diese Abstände sind dennoch wesentlich kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien für Pd^{2+} und S^{2-} (3,40 Å) [100] .

Die unterschiedliche Farbe der beiden Verbindungen kann man auf die Lage der Metall-Ligand CT-Bande zurückführen. Diese Bande ist stark abhängig von den Pd-S-Wechselwirkungen. In Struktur II kommt es aufgrund des Einbaus eines Wassermoleküls in das Kristallgitter zu einer anderen Packung der Kationen und Anionen. Dies bewirkt eine leichte Verzerrung des oktaedrischen Aufbaus des Kations $[\text{Pd}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ von Substanz II gegenüber Substanz I. Eine Verlängerung der Bindung Pd-S3 (von 2,957 auf 3,005 Å) und damit eine Schwächung der axialen Pd-S-Wechselwirkung ist die Folge. Direkte Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Solvensmolekül und dem Kation sind - im Gegensatz zum $[\text{Ru}(\text{TTCN})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2\text{DMSO}$ - nicht festzustellen.

Das ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Pd}(\text{TTCN})_2](\text{PF}_6)_2$ in D_2O bei 300 K zeigt lediglich ein etwas verbreitertes Singulett der CH_2 -Ringprotonen bei $\delta = 3,36$ ppm. Die Verbreiterung entspricht mit ca. 60 Hz der beim $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ (75 Hz) und $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ (70 Hz). Man kann daher den Schluß ziehen, daß die Pd-S3-Wechselwirkung so stark ist, daß es auch in Lösung nicht zu einer Fluktuation kommt, wie es beim Komplex $[\text{Pt}(\text{TACN})_2]^{2+}$ der Fall ist [135] .

Messungen der magnetischen Suszeptibilitäten im Temperaturbereich zwischen 100 und 300 K zeigen, daß die Verbindung diamagnetisch ist. Das bedeutet, daß die Verzerrung der oktaedrischen Struktur immer noch groß genug ist, um eine Entartung der e_g -Orbitale zu verhindern:



Mit $[Pd(TTCN)_2]^{2+}$ konnte erstmals eine quasi-oktaedrische PdS_6 -Einheit realisiert werden. In dem von Schröder und Mitarbeitern 1986 dargestellten $Pd[18]aneS_6$ ist zwar ebenfalls ein Pd^{2+} -Zentralatom von sechs Schwefelatomen umgeben, der $Pd-S_{ax}$ -Abstand ist mit 3,273 Å aber deutlich länger als beim $[Pd(TTCN)_2]^{2+}$ [136]. Auch konnte im Elektronenanregungsspektrum keine Bande bei 600 nm gefunden werden, was den Schluß zuläßt, daß hier eine quadratisch-planare PdS_4 -Koordination mit - wenn überhaupt - sehr schwachen axialen $Pd-S$ -Wechselwirkungen vorliegt. Die cyclovoltammetrische Untersuchung des $[Pd(TTCN)_2]^{2+}$ in Acetonitril zeigt eine weitere Besonderheit dieses ungewöhnlichen Komplexes. Man stellt einen reversiblen Einelektronen-Übergang bei einem Potential $E_{1/2} = +0,58$ V vs. Fc^+/Fc und eine irreversible Reduktion bei $E_{red} = -0,77$ V vs. Fc^+/Fc fest. Während die Reduktion - vermutlich über $[Pd(TTCN)_2]^+$ zum Zerfall der PdS_6 -Einheit führt, ist der Komplex oxidationsstabil.

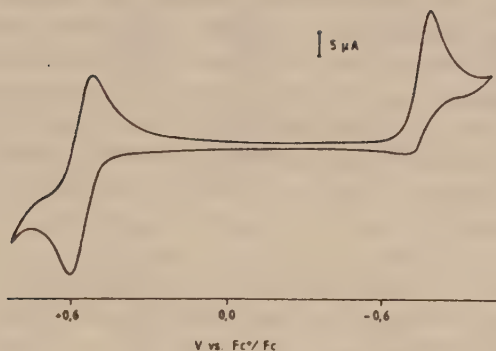


Abbildung 52

Cyclovoltammogramm des $[Pd(TTCN)_2]^{2+}$ in Acetonitril

Eine Umsetzung mit $S_2O_8^{2-}$ führt in Wasser zur Bildung einer orangeroten Lösung, aus der mit überschüssigem PF_6^- das rotbraune $[Pd(TTCN)_2](PF_6)_2$ ausgefällt werden kann. M. Schröder und Mitarbeitern gelang es, diese Substanz vollständig zu charakterisieren, wobei durch EPR-Messungen und Röntgenstrukturanalyse gezeigt werden konnte, daß die Oxidation tatsächlich metallzentriert ist [197,198]. Diese Stabilisierung des dreiwertigen Palladiums durch die Koordination mit TTCN muß auf elektronische und stereochemische Eigenschaften des Liganden zurückzuführen sein. Wie bereits an anderen Metallkomplexen immer wieder gezeigt werden konnte, destabilisiert die Koordination des TTCN hohe Oxidationsstufen des Metallzentrums (siehe Tabelle weiter unten). Dies bedeutet im Falle der $[Pd(TTCN)_2]^{2+}$ -Einheit, daß aufgrund der Destabilisierung des Pd(IV) eine Disproportionierung des Pd(III) in Pd(II) und Pd(IV) verhindert wird. Stereochemisch sollte man ebenfalls eine Destabilisierung des quadratisch-planaren Pd(II) durch Koordination von zwei TTCN-Molekülen und somit eine Ermöglichung des oktaedrischen d^7 -low-

spin-Pd(III) erwarten. Die Bedeutung dieses sterischen Effekts läßt sich auch daran erkennen, daß es nicht gelang, Pd(II)-Komplexe mit [14]aneS₄ oder [18]aneS₆ zu oxidieren. Vergleicht man das Redoxverhalten des [Pd(TTCN)₂]²⁺ mit dem des entsprechenden Aminkomplexes [Pd(TACN)₂]²⁺, so stellt man auch in diesem Falle wieder eine Stabilisierung der zweiwertigen Oxidationsstufe durch Koordination des Thioethers fest ^[137]. Eine Gegenüberstellung einiger TACN- und TTCN-Redoxpotentiale zeigt die folgende Tabelle:

Halbstufenpotentiale [ML₂]^{3+/2+} in V vs. NHE

(für Messungen in organischem Medium - Index ^{a)} - sind die Potentialwerte nach GAGNÉ ^[88] auf NHE umgerechnet worden)

M	L = TTCN	L = TACN
Fe	+1,38 ^{a)}	+0,13
Co	+0,42	-0,41
Ru	+1,78 ^{a)}	+0,37
Pd	+0,98 ^{a)}	+0,37 ^{a)}

Eine weitere Grundlage für die Untersuchung der Reaktivität von Pd-TTCN-Verbindungen bildet die Darstellung von Monoligandkomplexen. Setzt man Palladium(II)-acetat mit äquimolaren Mengen TTCN in Acetonitril um, so erhält man eine gelbe Verbindung der Zusammensetzung Pd:TTCN:Acetat = 1:1:2. Die Frage, ob und wie das Acetat am Palladium koordiniert ist, kann bei dieser Verbindung nur mit Hilfe der IR-Spektroskopie gelöst werden, da es nicht möglich war, Kristalle zu erhalten. Die Differenz zwischen der antisymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingung des -CO₂- ist nach Nakamoto ^[139] ein Zeichen für die Art der Bindung des Acetat-Ions. In der folgenden Tabelle sind die Literaturwerte für verschiedene Bindungsarten und die experimentell gefundenen Werte im Falle des {Pd(TTCN)(CH₃CO₂)₂} gegenübergestellt:

$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ [cm ⁻¹]	$\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$ [cm ⁻¹]	Diff. [cm ⁻¹]	Bindungsart
1560	1416	144	ionisch
≈1620	≈1350	230-300	einzähnig
≈1510	≈1450	40-80	zweizähnig
≈1580	≈1430	≈150	verbrückend
1590	1420	170	[Pd(Ac) ₂] ₂ , verbrückend
1615	1325	295	[Pd(TTCN)(Ac) ₂],
1600	1375	225	frisch gefällt
1560(sh)	1420(m)	140	
1550	1390	160	[Pd(TTCN)(Ac) ₂], nach 3 Monaten

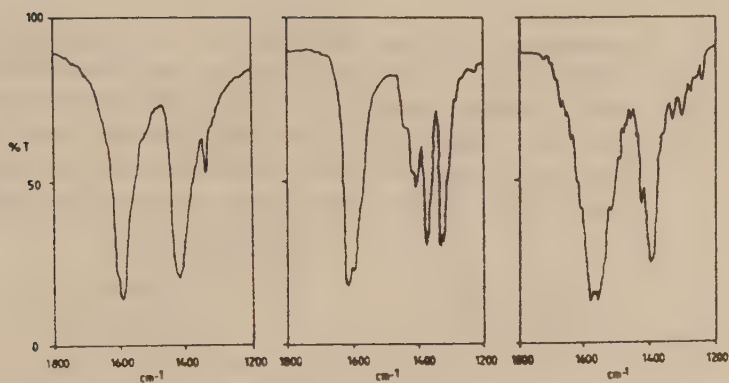


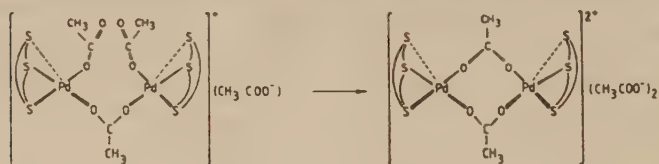
Abbildung 53

Ausschnitt aus den IR-Spektren der Verbindungen

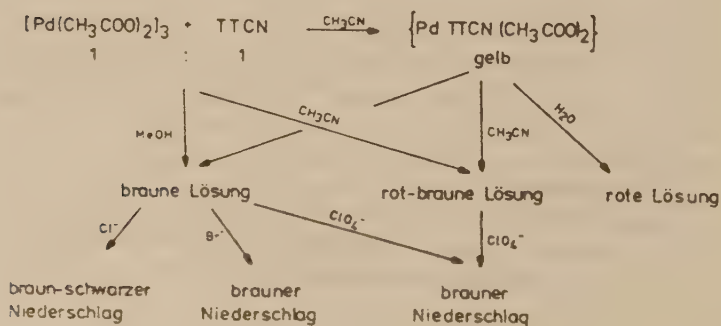
[Pd(Ac)₂]₂ (links), [Pd(TTCN)(Ac)₂] nach der Fällung (Mitte),
[Pd(TTCN)(Ac)₂] nach einigen Wochen (rechts)

Diese Werte für die $\nu(\text{CO}_2)$ -Schwingungen zeigen eindeutig, daß im $\{\text{Pd}(\text{TTCN})(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\}$ kein zweizähnig gebundenes Acetat vorliegt. Über die tatsächliche Struktur kann man dagegen keine eindeutige Aussage machen. Mit den Literaturwerten steht am besten die Annahme im Einklang, daß im frisch gefällten Pd-Komplex neben einer einzähnigen Acetatgruppe noch eine freie und eine verbrückende vorhanden ist.

Bei Aufbewahrung an der Luft verändert sich die Substanz innerhalb einiger Wochen. Man findet dann keine monodentale Acetatkoordination mehr, sondern nur noch solche Schwingungen, die auf freie und/oder verbrückende Acetatgruppen hinweisen.



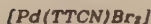
Bemerkenswert ist die Reaktivität des $\{\text{Pd}(\text{TTCN})(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\}$. In Abhängigkeit vom Lösungsmittel erhält man unterschiedlich gefärbte Lösungen. Durch Zugabe von Natriumbromid, -chlorid oder -perchlorat können unter Acetatverlust Feststoffe ausgefällt werden. Die entsprechende Bromo-Verbindung wurde aus Acetonitril umkristallisiert und eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.



Die folgende Tabelle faßt die UV-Daten zusammen:



als KBr-Preßling:	500 nm (sh)	450 nm	
in H_2O :	506 nm	370 nm (sh)	337 nm
in CH_3CN :		363 nm	340 nm (sh)



als KBr-Preßling:	495 nm (sh)	450 nm
-------------------	-------------	--------

In der Röntgenstrukturanalyse zeigt sich, daß das zentrale Palladiumatom in einer verzerrten quadratisch-pyramidalen Anordnung von zwei Bromatomen und drei Schwefelatomen umgeben ist. Die Pd-S-Bindung zum apicalen Schwefelatom ist wesentlich länger als die Bindungen zu den equatorialen Schwefelatomen. Wegen des trans-Einflusses der Bromatome ist der Pd-S-Abstand in dieser Verbindung 0,046 Å kürzer als die vergleichbaren Bindungen im $[Pd(TTCN)_2]^{2+}$. Der Pd-Br-Abstand ist hingegen 0,02 Å länger als im $[PdBr_4]^{2-}$ [140,141].

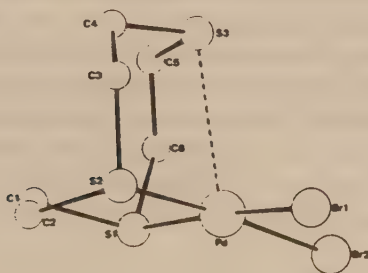


Abbildung 54

Röntgenstruktur des $[Pd(TTCN)Br_2]$

Die wichtigsten Abstände und Winkel sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

d(Pd-S1): 2,275(2)Å	S1-Pd-S2: 89,3(1)°	S2-Pd-Br1: 87,5(1)°
d(Pd-S2): 2,257(2)Å	S1-Pd-S3: 78,7(1)°	S2-Pd-Br2: 175,5(1)°
d(Pd-S3): 3,125(1)Å	S1-Pd-Br1: 174,1(1)°	S3-Pd-Br1: 105,7(1)°
d(Pd-Br1): 2,456(1)Å	S1-Pd-Br2: 89,3(1)°	S3-Pd-Br2: 102,2(1)°
d(Pd-Br2): 2,468(1)Å	S2-Pd-S3: 81,7(1)°	Br1-Pd-Br2: 93,4(1)°

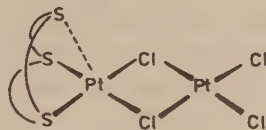
Auch in dieser Struktur liegt eine Pd-S-Wechselwirkung zum apicalen Schwefelatom des Liganden vor. Zwar ist die Bindungslänge mit 3,125 Å etwas länger als im $[\text{Pd}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ (3,005 Å), aber noch deutlich kürzer als im $[\text{Pd}(\text{18})\text{aneS}_6]^{2+}$ (3,273 Å). Man kann deshalb wohl von einer fünffachen Koordination am Palladium(II)-Zentrum sprechen. Das Auftreten eines Absorptionsmaximums bei ca. 500 nm - sowohl beim $[\text{Pd}(\text{TTCN})(\text{Ac})_2]$ als auch beim $[\text{Pd}(\text{TTCN})\text{Br}_2]$ - zeigt die strukturelle Verwandtschaft beider Verbindungen und steht im Einklang mit der quadratisch-pyramidalen Koordination ^[142].

M. Schröder und Mitarbeitern ^[137] gelang es, durch Umsetzung von PdCl_2 mit TTCN in äquimolarem Verhältnis in siedendem Nitromethan den entsprechenden Chlorokomplex herzustellen. Setzt man diesen mit überschüssigem PPh_3 in siedendem Nitromethan um, so werden die Chloroliganden gegen PPh_3 substituiert, während die $\text{Pd}(\text{TTCN})$ -Einheit erhalten bleibt.

3.8.3 Platin

1987 gelang es der Gruppe von M.Schröder, durch die Reaktion von PtCl_2 oder K_2PtCl_6 mit überschüssigem TTCN die Verbindung $[\text{Pt}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ darzustellen ^[143]. Die Röntgenstruktur zeigt einen verzerrt quadratisch-pyramidalen Aufbau dieses Komplexes: das Platin(II)-Zentrum ist in der quadratischen Ebene von vier Schwefelatomen im Abstand von 2,25 bis 2,30 Å umgeben. Wäh-

rend die Pt-S-Bindung zum apicalen S-Atom mit 2,90 Å deutlich verlängert ist, ist der sechste Thioether-Schwefel mit einem Abstand von 4,1 Å zum Pt-Zentrum nicht koordiniert. Durch die Umsetzung von PtCl_2 mit TTCN im äquimolaren Verhältnis in einem siedenden Acetonitril-Dichlormethan-Gemisch konnten Schröder und Mitarbeiter nach 24-stündigem Erhitzen den Monoligandkomplex $[\text{Pt}(\text{TTCN})\text{Cl}_2]$ isolieren ⁽¹³⁷⁾. Setzt man dagegen K_2PtCl_4 mit TTCN im Verhältnis 1:1 bei Raumtemperatur um, so erhält man eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{Pt}:\text{TTCN}:\text{Cl}$ von 2:1:4. Diese Zusammensetzung legt folgenden Strukturvorschlag nahe:



Das Reflexionsspektrum dieser Verbindung zeigt Banden bei 455 und 490 nm. Dies deutet darauf hin, daß eine schwache Pt-S-Wechselwirkung zum apicalen Thioether-Schwefelatom vorliegt, da im $[\text{Pt}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ eine vergleichbare Bande bei 432 nm auftritt. Gray beschreibt einen d-d-spinverbotenen Übergang im $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ bei ≈ 495 nm ⁽¹⁴⁴⁾. Die Di- μ -Chloro-Verbrückung von Platin(II)-Zentren ist ebenfalls schon seit 1895 bekannt ⁽¹⁴⁵⁾. Chatt und Venanzi bezeichnen die Reaktion



als generelles Darstellungsverfahren chloroverbrückter Platinkomplexe ⁽¹⁴⁶⁾. Diese Reaktion kann auch hier Grundlage der Darstellung sein.

Ein weiteres Indiz für die vorgeschlagene Struktur stellt die IR-spektroskopische Untersuchung der Verbindung dar. Das Auftreten der Banden bei 322 cm^{-1} , 307 cm^{-1} und 220 cm^{-1} steht mit Literaturwerten für terminale Pt-Cl-Bindungen (Valenzschwingun-

gen bei $365 - 340 \text{ cm}^{-1}$) und Pt-Cl-Pt-Brücken (Valenzschwingungen bei $335 - 310$ und $295 - 250 \text{ cm}^{-1}$) im Einklang ^(147,148) .

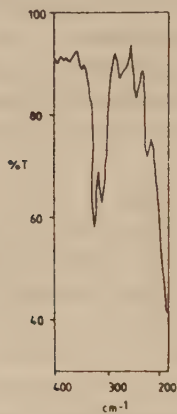


Abbildung 55

Ausschnitt aus dem IR-Spektrum des $[(\text{TTCN})\text{Pt}_2\text{Cl}_4]$
(Perkin-Elmer 983 Spektrometer / RbI-Preßling)

3.9 Komplexe des TTCN mit Kupfer

Der Thioetherchemie des Kupfers wurde in den letzten Jahren große Aufmerksamkeit gewidmet. Der Grund dafür ist die Tatsache, daß Kupferkomplexe mit Schwefel-Donoratomen in der Natur eine essentielle Rolle spielen ^[9]. Man erkannte, daß in den "Blauen Kupfer-Proteinen" Azurin und Plastocyanin, die in Pflanzen und Bakterien vorkommen, neben einer Kupfer-Thiolat- auch eine Kupfer-Thioether-Bindung vorhanden ist. Das Kupfer-Zentralatom ist darin verzerrt tetraedrisch von zwei Histidin-Stickstoff-, einem Cystein- und einem Methionin-Schwefeldonor koordinativ gebunden ^[149]. Die "Blauen Kupfer-Proteine" wirken mit Redoxpotentialen von +0,18 bis +0,68 V als Einelektronenüberträger ^[150]. Der Name ist auf eine sehr starke Absorptionsbande bei etwa 600 nm ($\epsilon = 3500$ bis $11300 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) zurückzuführen ^[151].

3.9.1 Komplexe mit Kupfer(II)

$[\text{Cu}(\text{TTCN})_2]^{2+}$

Um Aussagen über die elektronischen Konsequenzen der Thioetherkoordination machen zu können, ist es sinnvoll, homoleptische Kupfer-Thioether-Komplexe darzustellen ^[152]. In diesem Zusammenhang wurde 1983 von Glass und Mitarbeitern erstmalig der Komplex $[\text{Cu}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ isoliert ^[11] und von uns ausführlicher charakterisiert.

Die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung zeigt, daß eine faciale Koordination zweier TTCN-Neunringe eine oktaedrische Schwefel-Koordinationsphäre am Kupfer(II)-Zentrum bewirkt ^[12]. Der Kupfer-Schwefel-Abstand ist mit $\text{Cu-S}_{\text{eq}} = 2,423 \text{ \AA}$ und $\text{Cu-S}_{\text{ax}} = 2,459 \text{ \AA}$ deutlich länger als die Summe der Kovalenzradien von Kupfer(II) und Thioetherschwefel ($2,34 \text{ \AA}$ ^[9]). Die Bindungslänge zum axialen Schwefel ist im Vergleich zu anderen Komplexen verkürzt, die zu den equatorialen verlängert:

Verbindung	Cu-S _{ax} [Å]	Cu-S _{eq} [Å]
[Cu(18aneS ₆)] ²⁺ [152]	2,635	2,363
[Cu(TASN) ₂] ²⁺ [153]	2,707	-
[Cu(TTCT)(ClO ₄) ₂] [5]	-	2,303

TTCT = 1,4,8,11-Tetrathiacyclotetradecan

Dies steht in Einklang mit der vergleichsweise geringen Differenz der axialen und equatorialen Bindungsabstände ($\Delta = 0,04$ Å). Bei einem sechsfach koordinierten d⁹-Elektronensystem (Cu^{II}) erwartet man aufgrund des Jahn-Teller-Theorems eine deutliche Symmetrieebnenverlängerung (häufig: Streckung) des oktaedrischen Koordinationspolyeders. In der vorliegenden Struktur wird dies nicht beobachtet, obwohl temperaturabhängige EPR-Messungen darauf hinweisen (siehe unten). Eine Erklärung dieses Phänomens kann es sein, daß bei Raumtemperatur eine dynamische Jahn-Teller-Verzerrung vorliegt und die Röntgenstrukturanalyse deshalb eine zeitlich gemittelte symmetrische oktaedrische Struktur vortäuscht. Der Übergang vom statischen zum dynamischen Jahn-Teller-Effekt kann bei demselben Zentralatom in unterschiedlichen Temperaturbereichen stattfinden und ist abhängig von den Gegenionen und von Lösungsmittelmolekülen im Einkristall [77,154] .

Im Elektronenanregungsspektrum des [Cu(TTCN)₂]²⁺ in wäßriger Lösung erkennt man zwei intensive Absorptionsmaxima bei 445 nm ($\epsilon = 6900 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) und 282 nm (6160). Außerdem treten zwei Schultern bei 575 nm und 317 nm auf. Die folgende Abbildung stellt dieses Spektrum dem eines Blauen Kupfer-Proteins gegenüber [149] . Auffällig ist die große Ähnlichkeit, obgleich die Maxima des [Cu(TTCN)₂]²⁺ um ca. 6000 cm^{-1} zu höherer Energie verschoben sind.

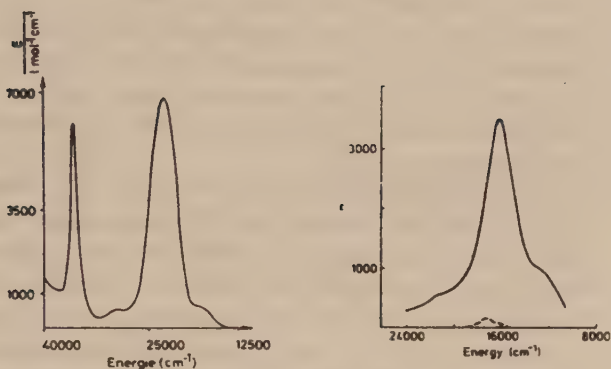


Abbildung 56

Elektronenanregungsspektren von Kupfer(II)-Komplexen:

$[\text{Cu}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ (links)

Blaues Kupfer-Protein (—) und eine "normale" Kupfer(II)-Verbindung (---) (rechts) [108]

Die starke Absorptionsbande des $[\text{Cu}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ bei 445 nm ist auf einen $\sigma(\text{S}) \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ Ligand-Metall Charge-Transfer-Übergang zurückzuführen. Bei Verbindungen, die keine Schwefelatome in equatorialer Position besitzen (z. B. $[\text{Cu}(\text{TASN})_2]^{2+}$ [10,152]), tritt dieses intensive Maximum nicht auf. Man kann also darauf schließen, daß es zu einer Wechselwirkung zwischen den σ -Orbitalen der Thioether und den $d(x^2-y^2)$ -Orbitalen des Kupfers kommt. Die Intensität wird durch eine gute Überlappung der beteiligten Orbitale bewirkt. Bei vielen Kupfer-Schwefel-Komplexen findet man daneben eine wesentlich schwächere Absorptionsbande im Bereich geringerer Energie, die durch einen $\pi(\text{S}) \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ -LMCT-Übergang erklärt wird. Aufgrund des kleineren Überlappungsintegrals des $d(x^2-y^2)$ -Orbitals mit den p_x - und p_y -Orbitalen des Thioethers ist dieser Übergang meist nur als Schulter bei 560 nm zu erkennen [155]. In diesem Wellenlängenbereich tritt auch

beim $[\text{Cu}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ eine Bande auf. Es kann sich allerdings hierbei auch um einen d-d-Übergang des Kupfer-Zentralatoms handeln ^[77]. Für das Absorptionsmaximum bei 282 nm läßt sich ebenfalls keine eindeutige Zuordnung treffen. Es ist möglich, daß es sich entweder um einen $\text{S}_{\text{M}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ - oder aber um einen MLCT-Übergang handelt.

Im "Blauen Kupfer-Protein" wird die intensive Absorptionsbande bei ca. 16000 cm^{-1} und die Schulter bei ca. 13000 cm^{-1} ebenfalls als $\sigma(\text{Cystein}) \rightarrow \text{Kupfer}$ - bzw. $\pi(\text{Cystein}) \rightarrow \text{Kupfer}$ Charge-Transfer-Übergang interpretiert. Das schwache Absorptionsmaximum im energiereicheren Teil des Spektrums (22000 cm^{-1}) führt man auf die Methionin $\rightarrow$ Kupfer- und Histidin $\rightarrow$ Kupfer-Wechselwirkung zurück ^[149]. Die unterschiedlichen Energien der Banden des $[\text{Cu}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ und des Blauen Kupfer-Proteins sind demnach dadurch zu erklären, daß beim ersteren Thioether-Kupfer- und beim Protein Thiolat-Kupfer-Bindungen vorliegen.

Die EPR-Spektren des $[\text{Cu}(\text{TTCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ bei verschiedenen Temperaturen führen zu dem Schluß, daß bei dieser Verbindung ein $d(x^2-y^2)$ -Grundzustand vorliegt. Dies steht im Einklang mit einer tetragonal gestreckten oktaedrischen Koordinationssphäre am Kupfer(II)-Zentrum ^[77]. Selbst bei 298 K tritt beim Perchloratsalz eine statische Jahn-Teller-Verzerrung auf. Die Röntgenstrukturanalyse des $[\text{Cu}(\text{TTCN})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ zeigt demgegenüber nur eine sehr kleine Abweichung von der O_h -Symmetrie am Kupfer-Zentrum ^[12]. Dies ist auf den Einfluß der Anionen und der Lösungsmittelmoleküle im Kristall zurückzuführen, die beim BF_4 -Salz eine dynamischen Jahn-Teller-Effekt bei 298 K verursachen ^[77].

Im folgenden werden g-Werte und Hyperfeinaufspaltungen A des $[\text{Cu}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ und des Blauen Kupfer-Proteins Plastocyanin einander gegenübergestellt:

	$[\text{Cu}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ ⁽⁷⁷⁾	Plastocyanin ⁽¹⁸⁸⁾
$g(\parallel)$	2,114	2,26
$g(\perp)$	2,027	2,053
$ A \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	62	50

Im $[\text{Cu}(\text{18aneS}_4)]^{2+}$ treten vergleichbare Hyperfeinaufspaltungen und g -Werte auf ⁽¹⁸²⁾.

Ein Vergleich der EPR-Untersuchungen des $[\text{Cu}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ und des Stickstoffanalogon $[\text{Cu}(\text{TACN})_2]^{2+}$ ergibt, daß TTCN ein stärkerer Ligand bei der Koordination zum Kupfer(II) als TACN ist. Die σ -Bindungsstärke im Thioetherkomplex ist größer als in der Aminverbindung. Auch kommt es im $[\text{Cu}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ zu deutlichen π -Anteilen an der Cu-S-Bindung ⁽⁷⁷⁾.

Von Cooper und Mitarbeitern wurde 1986 eine cyclovoltammetrische Untersuchung des $[\text{Cu}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ veröffentlicht ⁽¹⁵²⁾. Erstaunlicherweise beschreibt er einen quasireversiblen Einelektronenübergang mit dem Potential von +0,61 V vs. SCE, der dem System $[\text{Cu}(\text{TTCN})_2]^{2+/+}$ zugeordnet wird. Dieser Wert liegt im Bereich der Redoxpotentiale der Blauen Kupfer-Proteine ⁽¹⁸⁰⁾.

Obwohl $[\text{Cu}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ und das Blaue Kupfer-Protein große Ähnlichkeiten im spektroskopischen und elektrochemischen Bereich aufweisen, erscheint es nicht sinnvoll, beim $[\text{Cu}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ von einer Modellverbindung zu sprechen. Die Struktur der 1. Koordinationssphäre ist dafür zu unterschiedlich.

Abschließend sei eine letztlich ungeklärte Reaktion des Komplexes $[\text{Cu}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ beschrieben: Versetzt man eine wäßrige Lösung des Komplexes mit Natronlauge, so verschwindet die braune Farbe sofort, und es entsteht eine hellblaue Lösung. Beim anschließenden Ansäuern erhält man quantitativ die Ausgangsverbindung zurück. Diese Reaktion kann nicht auf die vollständige Dissoziation der Liganden in alkalischem Medium und die Bildung von $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ zurückgeführt werden, da das freie TTCN aus der Reaktionslösung nicht isoliert werden konnte.



[Cu(TTCN)Cl₂]

Bei der Umsetzung von TTCN mit Kupfer(II)-chlorid im Verhältnis 1:1 in organischem Lösungsmittel fällt sofort ein gelb-grüner Feststoff aus. Die Elementaranalyse ergibt die Zusammensetzung [Cu(TTCN)Cl₂].

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität im Temperaturbereich 98 bis 293 K zeigt einen schwach temperaturabhängigen Paramagnetismus. Es lassen sich magnetische Momente von $\mu_{\text{eff}} = 2,02$ B. M. (98 K) bis $\mu_{\text{eff}} = 2,28$ B. M. (293 K) berechnen. Diese Werte sind etwas höher als im Triazakomplex [Cu(TACN)Cl₂]: $\mu_{\text{eff}} = 1,95$ B. M. (98 K) bzw. 2,07 B. M. (293 K). Für Kupfer(II)-Komplexe werden in der Regel magnetische Momente im Bereich von 1,7 bis 2,2 B. M. beobachtet ^[93]. Der temperaturabhängige Anteil ist entweder auf geringe Verunreinigungen der Probe oder aber auf intermolekulare Wechselwirkungen der Kupfer(II)-Zentren zurückzuführen ^[156].

Das Festkörper-Reflexionsspektrum des [Cu(TTCN)Cl₂] enthält im Bereich von 11200 bis 16500 cm⁻¹ eine breite unsymmetrische Bande. Das Auftreten dieses Absorptionsmaximums ist charakteristisch ^[157,158] für fünffach koordinierte Kupfer(II)-Verbindungen. Allerdings ist ohne eine Röntgenstrukturanalyse keine eindeutige Entscheidung darüber möglich, ob eine quadratisch-pyramidale oder trigonal-bipyramidale Struktur vorliegt. Die folgende Abbildung zeigt die Reflexionsspektren (KBr-Preßling) der Komplexe [Cu(TTCN)Cl₂] (—) und [Cu(TACN)Cl₂] (----).

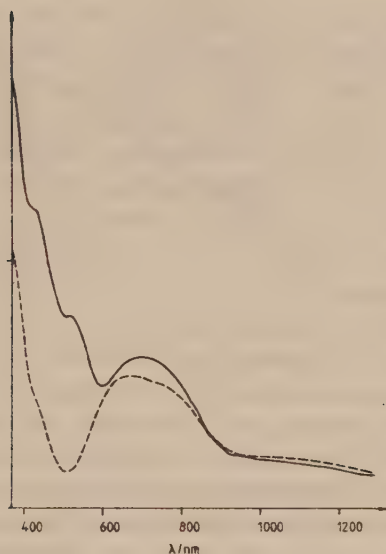


Abbildung 57

Reflexionsspektren der Komplexe $[\text{Cu}(\text{TTCN})\text{Cl}_2]$ (—) und $[\text{Cu}(\text{TACN})\text{Cl}_2]$ (----)

Die große Ähnlichkeit beider Spektren läßt auf einen isostrukturellen Aufbau der Komplexe schließen. Da die Röntgenstrukturanalyse des $[\text{Cu}(\text{TACN})\text{Cl}_2]$ einen nahezu quadratisch-pyramidalen Koordinationspolyeder ergibt ^[159] und TTCN ähnlich dem Triazaliganden bevorzugt facial koordiniert, sollte auch im analogen $[\text{Cu}(\text{TTCN})\text{Cl}_2]$ diese Geometrie vorliegen.

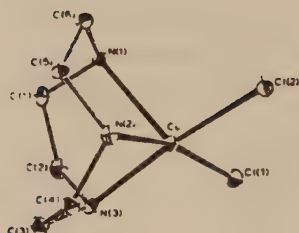


Abbildung 58

Struktur des $[\text{Cu}(\text{TACN})\text{Cl}_2]$ (159)

Im Reflexionsspektrum des $[\text{Cu}(\text{TTCN})\text{Cl}_2]$ sind neben der breiten Bande bei 710 nm noch zwei weitere bei 535 nm und 444 nm zu erkennen. Diese werden wahrscheinlich durch $\sigma(\text{S}) \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ (444 nm) und $\pi(\text{S}) \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ (535 nm) LMCT-Übergänge verursacht.

Gibt man $[\text{Cu}(\text{TTCN})\text{Cl}_2]$ in Wasser, so entsteht sofort eine braune Lösung. Durch die Aufnahme eines Elektronenanregungsspektrums läßt sich die Bildung des $[\text{Cu}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ eindeutig nachweisen. Eine quantitative Auswertung steht mit folgender Reaktionsgleichung in Einklang:



$[\text{Cu}(\text{TTCN})\text{Cl}_2]$ reagiert demnach, ähnlich dem Kobalt(II)-mono-TTCN-Komplex $[\text{Co}(\text{TTCN})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$, unter Ligandendissoziation mit Wasser. Die Substitution von Thioetherliganden durch H_2O ist in der Literatur bereits beschrieben (6,150). Die Bildung des $[\text{Cu}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ ist allerdings ungewöhnlich und spiegelt die enorme Stabilität der Bis-TTCN-Komplexe wider.

3.9.2 Komplexe mit Kupfer(I)

Kupfer(I) bildet überwiegend tetraedrische Komplexe aus. Zudem besitzt es eine große Affinität zu Thioetherliganden [5], was darauf zurückzuführen ist, daß bei der Reaktion der weichen Pearsonschen Säure Kupfer(I) mit den weichen Schwefelatomen der Liganden stabile Verbindungen entstehen. Bei den bisher strukturell charakterisierten TTCN-Komplexen ist festzustellen, daß dieser Ligand überwiegend facial-dreizählig koordiniert. Durch diese Bindungsart wird eine möglichst geringe Verzerrung der endo-Konformation des freien TTCN [7,8] bewirkt. Um die Frage zu klären, welche Konsequenzen sich aus dem Zusammentreffen dieser strukturellen Eigenschaften des Kupfer(I)-Zentrums und des Liganden TTCN ergeben, wurden 1:1-Komplexe dargestellt [160].

Setzt man Kupfer(I)-jodid in Methanol mit TTCN um und erhitzt diese Suspension zwei Stunden im Rückfluß, so kann ein weißer Feststoff der Zusammensetzung $[\text{Cu}(\text{TTCN})\text{I}]$ isoliert werden.

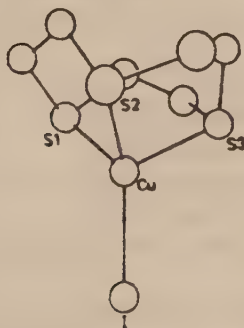


Abbildung 59

Röntgenstruktur des $[\text{Cu}(\text{TTCN})\text{I}]$

Die zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle wurden durch Umkristallisation in Acetonitril erhalten.

Wie aus der Abbildung hervorgeht, liegt der monomere Neutralkomplex $[\text{Cu}(\text{TTCN})\text{I}]$ vor. Die drei Schwefelatome des TTCN und ein koordinativ gebundenes Jodid bilden die verzerrt tetraedrische Koordinationsosphäre des Kupferzentrums. Die wichtigsten Bindungswinkel und -abstände sind im folgenden aufgeführt.

Cu-S(1)	2,331(1) Å	S(1)-Cu-S(2)	92,6(1)°
Cu-S(2)	2,343(1) Å	S(1)-Cu-S(3)	93,1(1)°
Cu-S(3)	2,329(1) Å	S(2)-Cu-S(3)	93,9(1)°
Cu-I	2,490(1) Å	S(1)-Cu-I	128,6(1)°
		S(2)-Cu-I	121,3(1)°
		S(3)-Cu-I	118,7(1)°

Der S-Cu-S-Bindungswinkel ist mit durchschnittlich 93,2° wesentlich kleiner als der ideale Tetraederwinkel von 109,5°, während der S-Cu-I-Winkel deutlich aufgeweitet wird.

Der Kupfer(I)-Thioether-Abstand beträgt im Mittel 2,33 Å und ist damit um 0,06 Å kürzer als die Summe der Kovalenzradien von Kupfer(I)- und Thioether-Schwefelatomen (2,39 Å). Dies weist auf die Stabilität dieser Bindung und einen gewissen π -Bindungscharakter hin ^[3]. Die mittlere Bindungslänge ist vergleichbar mit der in anderen Kupfer(I)-Thioether-Komplexen:

Verbindung	d(Cu-S) [Å]
$[\text{Cu}(\text{15aneS}_3)]^+$ ^[161]	2,29
$[\text{Cu}(\text{18aneS}_4)]^+$ ^[152]	2,30
$[\text{Cu}_2(\text{18aneS}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ ^[162]	2,33
$[\text{Cu}_2(\text{THT})_2\text{I}_2]$ ^[163]	2,32
(THT = Tetrahydrothiophen)	

Der Kupfer-Jodid-Abstand ist im $[\text{Cu}(\text{TTCN})\text{I}]$ wesentlich kürzer als im jodoverbrückten $[\text{Cu}_2(\text{THT})_2\text{I}_2]$ (Cu-I = 2,64 Å) ^[163].

Erwähnenswert ist auch die große Stabilität des $[\text{Cu}(\text{TTCN})\text{I}]$ gegenüber Sauerstoff. Die Verbindung kann in Methanol mehrere Tage an der Luft im Rückfluß erhitzt werden, ohne daß es zur Oxidation kommt.

Bei der Reaktion von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ ^[167] mit TTCN im Verhältnis 1:1 unter anaeroben Bedingungen in organischen Lösungsmitteln erhält man eine farblose Substanz der Zusammensetzung $[\text{Cu}(\text{TTCN})\text{ClO}_4]$. Im IR-Spektrum dieser Verbindung ist kein Hinweis auf die Koordination des Perchlorats am Kupferzentrum zu erkennen. Ebenfalls findet im Gegensatz zu anderen koordinativ ungesättigten Kupfer(I)-Verbindungen bei 293 K keine Umsetzung mit eingeleitetem Kohlenmonoxid statt ^[169,170,172]. Da die Substanz auch gegenüber Luftsauerstoff und Wasser stabil ist, kann man annehmen, daß $[\text{Cu}(\text{TTCN})]_n^{n+}$ -Oligomere mit verbrückenden Thioetherliganden und $\text{Cu(I)}\text{S}_4$ -Polyedern vorliegen. Es ist wahrscheinlich, daß eine ähnliche Struktur wie beim analogen $[\text{Ag}(\text{TTCN})]_3(\text{ClO}_4)_3$ auftritt.

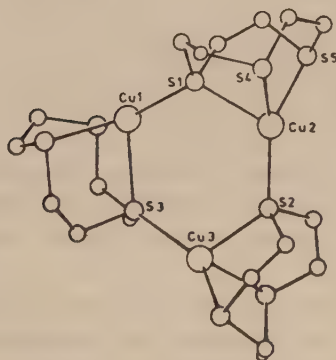
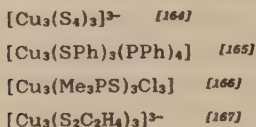


Abbildung 60

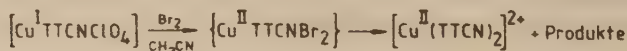
Mögliche Struktur des $[\text{Cu}(\text{TTCN})\text{ClO}_4]$

Die Cu_3S_3 -Struktureinheit ist in der Kupfer(I)-Thiolatchemie bisher häufiger beobachtet worden:



Interessant sind in diesem Zusammenhang auch die Arbeiten von Cooper [152], Schröder [162] und Rorabacher [161], in denen gezeigt wurde, daß Kupfer(I) durch den potentiell sechszähligen Liganden 18aneS_6 mit einer verzerrt tetraedrischen CuS_4 - bzw. CuS_3N -Struktur stabilisiert wird. Auch bei der Reaktion mit 15aneS_5 kommt es zur Ausbildung von Cu(I)S_4 -Polyedern [161]. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des $\{\text{Cu}(\text{TTCN})\text{ClO}_4\}$ in Acetonitril-Lösung ist lediglich ein verbreitertes Signal der Methylenprotonen des TTCN bei $\delta = 2,84$ ppm zu erkennen. Die chemische Verschiebung ist ähnlich der im $[\text{Ag}(\text{TTCN})]_3(\text{ClO}_4)_3$ ($\delta = 2,82$ ppm). Aufgrund fehlender Aufspaltungen kann man keine eindeutige Aussage darüber machen, ob die trimere Struktur des Komplexes auch in Lösung erhalten bleibt. Auffällig ist die signifikante Verschiebung des Signals zu höherer Frequenz im Vergleich zum nicht koordinierten TTCN ($\delta = 3,10$ ppm). Dies ist durch eine Vergrößerung der Abschirmung durch die Koordination am Kupfer(I) zu erklären, was bedeutet, daß eine Kupfer(I)-Schwefel-Rückbindung vorliegen muß.

Läßt man $\{\text{Cu}(\text{TTCN})\text{ClO}_4\}$ in Acetonitril mit elementarem Brom reagieren, so kommt es kurzzeitig zur Ausbildung einer grünen Lösung (vermutlich $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{TTCN})\text{Br}_2]$), die sich anschließend in das braune $[\text{Cu}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ umwandelt.



Brom oxidiert also erwartungsgemäß den Kupfer(I)-Komplex. Die zwischenzeitlich entstehende Kupfer(II)-mono-TTCN-Verbindung

dissoziiert - ähnlich der Reaktion von $[\text{Cu}(\text{TTCN})\text{Cl}_2]$ mit Wasser - unter Ausbildung des stabileren $[\text{Cu}(\text{TTCN})_2]^{2+}$.

Bei der Umsetzung von $[\text{Cu}(\text{TTCN})\text{ClO}_4]$ mit Wasserstoffperoxidlösung kommt es ebenfalls zur Oxidation und zur schnellen Bildung von $[\text{Cu}(\text{TTCN})_2]^{2+}$.

Das Einleiten von Stickstoffmonoxid in eine methanolische Lösung von $[\text{Cu}(\text{TTCN})\text{ClO}_4]$ bewirkt eine Oxidation des Komplexes. Aus der Reaktionslösung läßt sich auch nur $[\text{Cu}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ isolieren.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Struktur der Kupfer(I)-TTCN-Verbindungen von der Härte bzw. Weichheit der verwendeten Anionen abhängt. Ist ein weiches Anion (z. B. Jodid) im Reaktionsgemisch vorhanden, so wird die tetraedrische Koordinationssphäre des Kupfer(I)-Zentrums hiermit komplettiert. Liegen demgegenüber nur harte Perchlorat-Ionen vor, so reagiert die weiche Pearsonsche Säure Kupfer(I) bevorzugt mit dem noch vorhandenen zweiten freien Elektronenpaar der Thioether-Schwefelatome des TTCN unter Ausbildung von Oligomeren. Dieses Verhalten wird ebenfalls durch die Arbeit von Cooper und Mitarbeitern [171a] bestätigt. Er beschreibt die Umsetzung von TTCN mit $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{X}$ im Verhältnis 1:2. Bei $\text{X} = \text{BF}_4^-$ (hartes Anion) entsteht ein $\text{Cu(I)}\text{S}_4$ -Polyeder durch die Verbrückung zweier $[\text{Cu}(\text{TTCN})]$ -Einheiten durch einen weiteren zweizähnig koordinierten TTCN-Liganden. Im Brückenliganden wird dazu sogar die bevorzugte endo-Konfiguration des TTCN aufgehoben. Setzt man als Gegenion $\text{X} = \text{PF}_6^-$ ein, so erhält Cooper eine Verbindung der Zusammensetzung $[\text{Cu}(\text{TTCN})_2]^+$. Vermutlich wird hierbei die tetraedrische $\text{Cu(I)}\text{S}_4$ -Einheit durch die zweizähnige Koordination beider Liganden realisiert.

3.10 Komplexe des TTCN mit Silber

Silber in der Oxidationsstufe +I bildet als weiche Lewis-Säure mit weichen Thioethern sehr stabile Koordinationsverbindungen [5,173-175]. Die bevorzugten Koordinationszahlen des Silber(I) sind dabei zwei (linearer Aufbau) und vier (tetraedrische Struktur). Man findet aber auch höhere Koordinationszahlen, bei denen in Abhängigkeit vom Liganden unregelmäßige Geometrien verwirklicht werden [173-175]. Vor diesem Hintergrund ist die Frage nach dem strukturellen Aufbau von Silber(I)-TTCN-Komplexen interessant, da bekannt ist, daß TTCN wegen seiner endo-Konformation bevorzugt facial koordiniert.

Setzt man $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Methanol mit TTCN im Verhältnis 1:3,6 um, so fällt bei Zugabe der methanolischen TTCN-Lösung sofort ein weißer Feststoff aus. Dieser löst sich nach einigen Minuten wieder auf. Nach 10 h Rühren bei Raumtemperatur bildet sich ein weißer, mikrokristalliner Niederschlag der Zusammensetzung $[\text{Ag}(\text{TTCN})_2]\text{ClO}_4$. Bei Verwendung eines geringeren TTCN-Überschusses (1:1,1 bis 1:1,7) läßt sich der zuerst ausgefallene Feststoff isolieren. Die Verbindung besitzt die ungewöhnliche Zusammensetzung $\text{Ag}_4(\text{TTCN})_5(\text{ClO}_4)_4$. Eine weitere interessante Verbindung erhält man bei der äquimolaren Umsetzung von AgNO_3 und TTCN. Es entsteht $[\text{Ag}(\text{TTCN})]\text{NO}_3$, in welchem erstaunlicherweise nur ionisches Nitrat vorliegt. Die folgende Tabelle zeigt experimentelle Daten und Literaturwerte für ausgewählte Schwingungen des koordinierten und des ionischen Nitrats [92,176]:

	NO-Streckschwin- gungen $[\text{cm}^{-1}]$		Aufspaltung der Kom- binationsschwingung
			$\nu_1 + \nu_4$ $[\text{cm}^{-1}]$
ionisches NO_3^-	1390		0
einzähnig koord.	1405	1305	26 - 5
zweizähnig koord.	1475	1290	20 - 60
$[\text{Ag}(\text{TTCN})]\text{NO}_3$	1390		0

Der Aufbau dieser drei Verbindungen konnte durch eine Kristallstrukturanalyse des $(\text{Ag}_4(\text{TTCN})_3)(\text{ClO}_4)_4$ geklärt werden. In der Elementarzelle dieser Verbindung befinden sich zwei unterschiedliche Kationen: das monomere $[\text{Ag}(\text{TTCN})_2]^+$ (siehe Abbildung 61) und das trimere $[\text{Ag}_3(\text{TTCN})_3]^{3+}$ (Abbildung 62), so daß das Salz korrekterweise als $\{[\text{Ag}_3(\text{TTCN})_3][\text{Ag}(\text{TTCN})_2]\}(\text{ClO}_4)_4$ formuliert werden sollte.

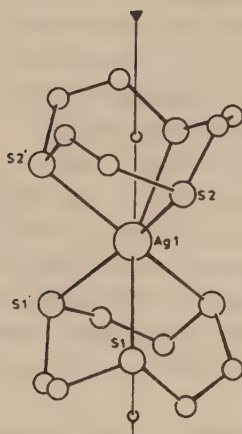


Abbildung 61

Struktur des monomeren Kations $[\text{Ag}(\text{TTCN})_2]^+$ in der Verbindung $(\text{Ag}_4(\text{TTCN})_3)(\text{ClO}_4)_4$

Im $[\text{Ag}(\text{TTCN})_2]^+$ ist das $\text{Ag}(\text{I})$ -Zentrum verzerrt oktaedrisch von den sechs Schwefelatomen zweier Ligandmoleküle umgeben. Einige Abstände [Å] und Winkel [°] werden im folgenden angegeben:

Ag1-S1	2,753(4)	S2-Ag1-S1	90,1(1)
Ag1-S2	2,697(5)	S2'-Ag1-S2	79,6(2)
		S2'-Ag1-S1	116,0(2)
		S1'-Ag1-S2	159,7(2)
		S1'-Ag1-S1	78,6(1)

Wie aus den Ag-S-Winkeln hervorgeht, liegt eine Streckung entlang einer C_3 -Achse mit der idealisierten Symmetrie D_{3d} vor. Die Ag-S-Abstände sind vergleichbar mit aus der Literatur bekannten Ag-S(Thioether)-Bindungslängen, z. B. in der Verbindung $[Ag_2(1,3,5\text{-Trithian})_2]^{2+}$: $d(\text{Ag-S}) = 2,555$ bis $2,924 \text{ \AA}$ ^[173]. Cooper und Mitarbeiter konnten vor kurzem die Übereinstimmung der Struktur des $[Ag(\text{TTCN})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ mit der monomeren Einheit im $[Ag_4(\text{TTCN})_8](\text{ClO}_4)_4$ zeigen ^[171b]. Das bedeutet, daß es zwischen den beiden Kationen in dieser Verbindung nicht zu strukturellen Wechselwirkungen kommt.

Im trimeren $[Ag_3(\text{TTCN})_3]^{3+}$ sind die Ag(I)-Ionen von vier Schwefelatomen umgeben. Jeweils ein Schwefelatom des TTCN liegt als Brücke zwischen zwei Ag(I)-Zentren vor. Dies führt zur Ausbildung eines nahezu ebenen Ag_3S_3 -Ring, einer Struktureinheit, die zwar mit Kupfer-(I)-Thiolaten, bisher aber nicht mit Silber realisiert werden konnte ^[167]. Die wichtigsten Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] im $[Ag_3(\text{TTCN})_3]^{3+}$ sind:

Ag2-S3	2,724(2)	S3"-Ag2-S5	133,8(1)
Ag2-S4	2,595(4)	S3"-Ag2-S4	138,5(1)
Ag2-S5	2,613(4)	S3"-Ag2-S3	114,0(1)
Ag2'-S3	2,480(2)	S5-Ag2-S4	84,9(1)
		S5-Ag2-S3	80,8(1)
		S4-Ag2-S3	81,7(1)
		Ag2'-S3-Ag2	126,0(1)

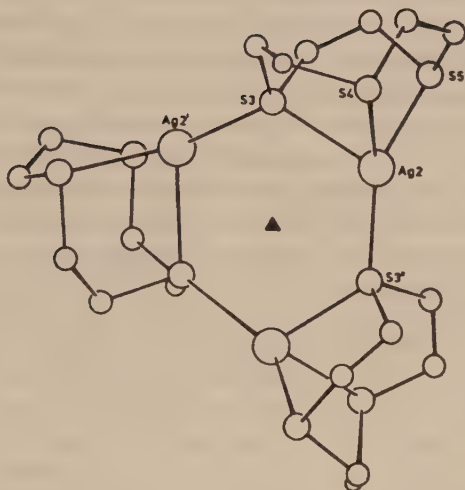
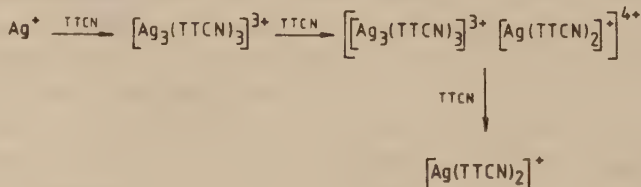


Abbildung 62

Struktur des trimeren Kations $[Ag_3(TTCN)_3]^{3+}$ in der Verbindung $[Ag_3(TTCN)_3](ClO_4)_4$

Der ebene Ag_3S_3 -Sechsring ist deutlich verzerrt; so werden die $Ag-S-Ag'$ -Winkel gegenüber einem regelmäßigen Sechseck um 6° aufgeweitet, während die $S-Ag-S'$ -Winkel um 6° gestaucht sind. Jedes Ag -Atom ist stark verzerrt tetraedrisch von vier Schwefelatomen umgeben. Gegenüber einem regelmäßigen Tetraeder ($109,5^\circ$) tritt eine Stauchung der $S-Ag-S'$ -Winkel auf ca. 82° bei der facialen Koordination eines TTCN-Liganden auf, während der Winkel $S-Ag-S'$ bei der Koordination zweier verschiedener TTCN-Moleküle auf ca. 135° aufgeweitet wird. Die $Ag-S$ -Bindungslängen entsprechen den Literaturwerten für Silber(I)-Thioether-Komplexe [173,175]. Auffällig ist die große Bindungslängendifferenz im Ag_3S_3 -Ring: $Ag-S3 = 2,724 \text{ \AA}$; $Ag-S3'' = 2,480 \text{ \AA}$. Der Abstand zu apicalen S -Atomen ist wesentlich verkürzt.

Das $\{\text{Ag}_4(\text{TTCN})_3(\text{ClO}_4)_4\}$ vereint mehrere strukturelle Besonderheiten: so bildet das $[\text{Ag}(\text{TTCN})_2]^+$ -Kation den ersten homoleptischen Hexathioether-Komplex des Silbers. Die $[\text{Ag}_3(\text{TTCN})_3]^{3+}$ -Einheit ist das erste Beispiel dafür, daß TTCN verbrückend und vierzählig koordinieren kann. Beide Kationen liegen nebeneinander im Kristallgitter vor und beeinflussen sich nicht. Mit der Kenntnis dieser Struktur ist es nun auch möglich, das Auftreten ausschließlich ionisch gebundenen Nitrats im $[\text{Ag}(\text{TTCN})]\text{NO}_3$ zu verstehen: sehr wahrscheinlich liegen in dieser Substanz oligomere $[\text{Ag}(\text{TTCN})]_n^{n+}$ -Einheiten mit verbrückenden Thioetherliganden und vierfach koordinierten $\text{Ag}(\text{I})$ -Ionen vor. Möglicherweise ist auch hier $n = 3$, was zur Ausbildung des stabilen Sechsringes führen würde ⁽¹⁶⁷⁾.



Um Hinweise auf die Strukturen dieser Verbindungen in Lösung zu erhalten, wurden von $[\text{Ag}(\text{TTCN})]\text{NO}_3$, $\{\text{Ag}_4(\text{TTCN})_3(\text{ClO}_4)_4\}$ und $[\text{Ag}(\text{TTCN})_2]\text{ClO}_4$ $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in CD_3CN und DMSO-d_6 aufgenommen. In allen drei Fällen ist lediglich ein verbreitertes Singulett bei $\delta = 2,94$ ppm (bzw. 2,82 und 2,95 ppm) zu erkennen. Es läßt sich daher nicht eindeutig klären, ob die Strukturen der Salze im Festkörper und in Lösung identisch sind ⁽¹⁶⁸⁾.

Auf eine weitere interessante Eigenschaft des $[\text{Ag}(\text{TTCN})_2]^+$ sei hingewiesen: Versetzt man eine wäßrige Suspension der Verbindung mit den starken Oxidationsmitteln Natriumperoxodisulfat oder konzentrierter Salpetersäure, so entsteht eine bei Raumtemperatur nur wenige Minuten stabile, tiefblau gefärbte Lösung. Cooper und Mitarbeiter konnten durch EPR-Messungen bei 149 K nachweisen, daß bei dieser Oxidation ein paramagnetisches Produkt entsteht, dessen Hyperfeinaufspaltung auf die Bildung von $[\text{Ag}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ hinweist ^(171b). Dies ist ein weiteres Beispiel für die Stabilisierung ungewöhnlicher Oxidationsstufen durch die Koordination des TTCN.

3.11 Komplexe des TTCN mit Zink und Cadmium

Während Zinkionen mit Sauerstoff-Donorliganden bevorzugt Koordinationsverbindungen bilden, ist die Affinität des Cadmium(II) entsprechend der zunehmenden "Weichheit" zu Schwefel-Liganden größer. Dennoch sind in der Literatur einige Beispiele für Zink-Schwefel-Komplexe beschrieben [5,177-179]. Zu technischer Bedeutung sind einige dieser Verbindungen als Reaktionsbeschleuniger bei der Gummivulkanisierung mit Schwefel gelangt. Bei der Umsetzung von $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ mit TTCN gelang es erstmalig, eine homoleptische Thioetherverbindung des Zinks darzustellen. Der Komplex besitzt die Zusammensetzung $[Zn(TTCN)_2]^{2+}$, so daß man aufgrund der Struktureigenschaften des Liganden eine ZnS_6 -Koordination annehmen darf.

Eine große Bedeutung hat die Cadmium-Schwefel-Koordinationschemie erhalten, nachdem Mitte der 70er Jahre von Schwarz et al. erkannt wurde, daß Cadmium trotz seiner großen Toxizität (fünftgiftigstes Metall) als essentielles Ultraspurenelement eine Rolle spielt [180,181]. Bisher konnte gezeigt werden, daß Cadmium neben Zink im Metallothionein in hohen Konzentrationen vorkommt. In diesem Protein wird das Metallzentrum (Cd, Zn, wenig Cu/Fe/Hg) ausschließlich von Cystein-Schwefelatomen gebunden [82,182].

Es ist daher interessant, die Koordinationschemie des TTCN mit Cadmium(II) zu untersuchen. Setzt man $[Cd(H_2O)_6](ClO_4)_2$ mit TTCN im Verhältnis 1:2 um, so läßt sich $[Cd(TTCN)_2](ClO_4)_2$ isolieren. Aufgrund der Stereochemie des Liganden ist eine CdS_6 -Koordination wahrscheinlich. Das ^1H -NMR-Spektrum dieser Verbindung zeigt ein - für bis-Komplexe des TTCN übliches - verbreitetes Signal bei $\delta = 3,06$ ppm. Im UV-Spektrum in Wasser tritt lediglich eine Liganden-Bande bei 206 nm ($\epsilon=6000$ L·mol $^{-1}$ ·cm $^{-1}$) auf. Dies steht nicht in Einklang mit dem UV-Spektrum des Metallothioneins (zusätzliche Bande bei 250 nm) [182]. Eine Erklärung für dieses unterschiedliche Verhalten kann es sein, daß im Metallothionein Cadmium-Thiolat-Bindungen vorliegen, während im

$[\text{Cd}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ das Zentralatom von Thioether-Schwefelatomen umgeben ist.

Bei der Umsetzung von TTCN mit $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Verhältnis 1:1 ist es möglich, die entsprechenden Mono-TTCN-Komplexe zu isolieren. Eine Betrachtung des IR-Spektrums der Verbindung $[\text{Cd}(\text{TTCN})(\text{NO}_3)_2]$ ergibt, daß Nitrat koordinativ gebunden sein muß. Man erkennt bei 1440, 1270 cm^{-1} und 1005, 1020, 1030 cm^{-1} NO- bzw. NO_2 -Valenzschwingungen. Die Differenz der beiden energiereicheren Banden beträgt 170 cm^{-1} . Weiterhin liegt eine Aufspaltung der Kombinationsschwingung bei ca. 1740 cm^{-1} von ca. 25 cm^{-1} vor. Ein Vergleich dieser experimentellen Daten mit Literaturwerten ^[82] zeigt, daß sowohl ein- wie auch zweizählig koordiniertes Nitrat vorliegen kann. Eine exakte Auswertung wird durch die Überlagerung mit TTCN-CH-Banden erschwert. Da aufgrund der d^{10} -Elektronenkonfiguration keine Ligandenfeldstabilisierungsenergien auftreten, kennt man zahlreiche Verbindungen des Cadmium(II) mit den Koordinationszahlen fünf und sechs. Es ist daher wahrscheinlich, daß im $[\text{Cd}(\text{TTCN})\text{X}_2]$ mit $\text{X} = \text{Cl}$ eine Fünffachkoordination realisiert wird. Bei $\text{X} = \text{NO}_3$ kann aufgrund der vorliegenden Daten sowohl die Koordinationszahl 5 als auch 6 vorliegen. Eine eindeutige Klärung ist nur durch eine Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen möglich.

3.12 Komplexe des TTCN mit Hauptgruppenelementen

Die Fähigkeit des Liganden TTCN, mit Übergangsmetallen stabile und ungewöhnliche Komplexverbindungen zu bilden, veranlaßte dazu, auch Umsetzungen mit Hauptgruppenelementen zu untersuchen. Während die Reaktion mit dem Erdalkalium Barium scheiterte, waren Umsetzungen mit den Elementen der IV. Hauptgruppe Zinn(II), Zinn(IV) und Blei(II) erfolgreicher.

3.12.1 Zinn

Zinnkomplexe finden in der heutigen Zeit ein weites Anwendungsgebiet als Stabilisatoren des Polyvinylchlorid, Radiopharmazeutika, Katalysatoren und als Biozide [183,184]. Seit den Arbeiten von Schwarz wird vermutet, daß Zinn auch als essentielles Spurenelement eine Rolle spielt [185].

Aufgrund dieses weiten Anwendungsbereiches sind auch zahlreiche Arbeiten veröffentlicht, in denen Komplexe mit Zinn-Schwefel-Bindungen beschrieben werden [183-186]. Man findet allerdings nur sehr wenige Beispiele für SnS_6 -Polyeder: $[\text{Sn}^{\text{IV}}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4]$ mit $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ [183]; beim $[\text{Sn}^{\text{IV}}(\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4\text{S})_2)_2]$ wird eine verzerrt tetraedrische Umgebung des Zinns diskutiert [187]. Bisher ist in der Literatur keine einzige homoleptische Thioetherverbindung des Zinns bekannt. Mit der Umsetzung von TTCN mit Zinn-(II)- und Zinn(IV)-chlorid konnte somit erstmalig diese Art der Zinn-Schwefel-Bindung realisiert werden.

Wird TTCN im organischen Medium mit zehnfachem Überschuß an SnCl_4 versetzt, so fällt nach 15minütigem Rühren bei Raumtemperatur ein weißer Feststoff aus. Die Analyse dieser Verbindung ergibt eine Zusammensetzung von $\text{Sn}_2(\text{TTCN})_2\text{Cl}_{12}$. IR-spektroskopische Daten sowie das ^1H -NMR-Spektrum (ein verbreitertes Signal bei $\delta = 3,08$ ppm) sind typisch für koordinativ gebundenes TTCN. Dies legt den Schluß nahe, daß zwei TTCN-Moleküle die Chloroliganden eines Zinnzentrums substituieren - eine Reaktion, die auch bei der Umsetzung von SnCl_2 mit Cystein beobachtet

wird ⁽¹⁸⁴⁾ . Überschüssiges Zinn(IV)-chlorid bindet die freien Chloridionen unter Ausbildung von SnCl_6^{2-} -Anionen - eine ebenfalls schon seit langem bekannte Reaktion ⁽³⁾ . Somit kann man die entstandene Verbindung besser als $[\text{Sn}(\text{TTCN})_2][\text{SnCl}_6]_2$ formulieren.

Bei der Umsetzung von $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit TTCN in Acetonitril erhält man eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{Sn}_3(\text{TTCN})_2\text{Cl}_6$. Laut Elementaranalyse ist pro Formeleinheit noch ein Molekül Acetonitril im Reaktionsprodukt enthalten. Diese Summenformel läßt es wahrscheinlich erscheinen, daß die bei der Umsetzung von SnCl_4 mit TTCN diskutierte Reaktionsfolge hier ebenfalls abläuft ^(184,189) . Das Reaktionsprodukt bezeichnet man also besser als $[\text{Sn}(\text{TTCN})_2][\text{SnCl}_3]_2$. Trichlorostannat(II) kann in Koordinationsverbindungen sowohl als Anion ($[\text{Co}(\text{dpe})_2\text{Cl}]\text{SnCl}_3$ mit $\text{dpe} = \text{Diphenylphosphinethan}$) ⁽¹⁹⁹⁾ wie auch als Ligand ($[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_3]^{5-}$ ⁽¹⁹⁰⁾ ; $[(\text{dth})\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{SnCl}_3)]$ mit $\text{dth} = 2,5\text{-Dithiahexan}$ ⁽¹⁹¹⁾) vorkommen. Im vorliegenden Fall ist eine Unterscheidung aufgrund der vorhandenen Meßdaten nicht möglich, da bei Zinnverbindungen Koordinationszahlen von vier bis acht auftreten können und somit eine koordinative Bindung des SnCl_3 am $[\text{Sn}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ nicht ausgeschlossen werden kann.

3.12.2 Blei

Im Vergleich zu seinem Homologen Zinn(II) ist die Affinität des Blei(II) zu Schwefelliganden wesentlich größer. Dies spiegelt auch die Anzahl der in der Literatur beschriebenen MS_6 -Verbindungen wider. Während vom Zinn(II) bisher kein einziger Fall veröffentlicht wurde, kommt diese Struktureinheit in der Bleikoordinationsschemie häufig vor. Beim Hexakis(thioharnstoff)-blei(II) ⁽¹⁹²⁾ und beim Tris(ethylxanthato)-blei(II) ⁽¹⁹³⁾ liegen monomere Einheiten vor, während es bei den Verbindungen Tetrakis(thioharnstoff)-blei(II)-pikrat ⁽¹⁹⁴⁾ und Di(isopropylphosphorodithio)-blei(II) ⁽¹⁹⁵⁾ durch Polymerisation zu dem bevorzugten PbS_6 -Polyeder kommt. Es ist daher nicht erstaunlich, daß bei der Umsetzung von TTCN mit Blei(II)-Salzen eine Ausbildung des

$[\text{Pb}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ erfolgt. In diesem Fall wird die PbS_6 -Einheit erstmalig mit sechs Thioether-Schwefelatomen verwirklicht.

$[\text{Pb}(\text{TTCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ kann auf zwei Synthesewegen dargestellt werden:

a) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ wird mit TTCN im Verhältnis 1:2 in einem Acetonitril/Wasser-Gemisch umgesetzt. Nach Zugabe von Natriumperchlorat fällt nach einigen Tagen das gewünschte Produkt als feinkristallines Perchloratsalz aus.

b) Bleiacetat versetzt man in Methanol mit TTCN im Verhältnis 1:1. Nach Zugabe von Natriumperchlorat fällt der Bis-Komplex aus.

Die Synthese b) zeigt die große Stabilität der $\text{Pb}(\text{TTCN})_2$ -Einheit, die selbst bei der Umsetzung im Verhältnis 1:1 entsteht. Ähnliche Beobachtungen konnten auch bei der Reaktion von Übergangsmetallen mit TTCN gemacht werden. Eine Besonderheit weist das IR-Spektrum dieser Verbindung auf.

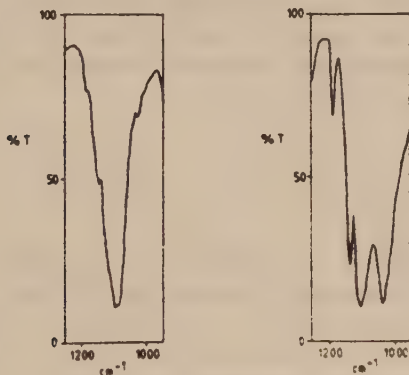


Abbildung 63

Perchlorat-Banden in den IR-Spektren der Verbindungen $[\text{Ru}(\text{TTCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ (links) und $[\text{Pb}(\text{TTCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ (rechts)

Während bei allen anderen Perchloratsalzen eine breite Bande bei ca. 1100 cm^{-1} (siehe experimenteller Teil) auftritt, kommt es hier zu einer deutlichen Aufspaltung ($1190, 1140, 1100, 1030\text{ cm}^{-1}$). Ein solches Verhalten ist auf die Erniedrigung der T_d -Symmetrie des Perchlorations zurückzuführen und durch eine Koordination oder durch Kristallgittereffekte zu erklären. Allerdings kann die Entscheidung, ob und in welcher Art das Perchloration gebunden ist, mit den vorliegenden Daten nicht eindeutig getroffen werden. In der Literatur sind zahlreiche Blei(II)-Komplexe mit Koordinationszahlen größer als 6 (bis 12) beschrieben ^[100], so daß eine koordinative Bindung des Perchlorates am Bis-TTCN-Blei(II) möglich erscheint. In vielen - wenn auch nicht in allen - Blei(II)-Verbindungen beobachtet man weiterhin eine stereochemische Aktivität des freien Elektronenpaares ^[100, 192, 196].

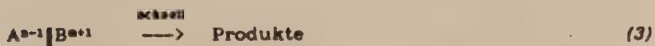
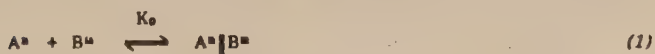
Eine besondere Bedeutung gewinnt die Blei-Schwefel-Koordinationschemie durch die Erkenntnis, daß die natürliche Bleientgiftung in Warmblütern über schwefelhaltige Proteine abläuft. Auch konnte festgestellt werden, daß das schwefelreiche Metallothionein bei der Wirkung vom Blei im Körper eine wesentliche Rolle spielt. Die Erforschung der Zusammenhänge zwischen Toxizität und essentieller Wirkung des Bleis ist zur Zeit Thema vieler Arbeiten ^[197].

4 Kinetische Untersuchungen

4.1 Theorie

Elektronentransferreaktionen spielen in allen Bereichen der Chemie und Biologie eine zentrale Rolle. Nach Taube unterscheidet man bei diesem bedeutenden Typ chemischer Reaktionen den "outer-sphere"- und den "inner-sphere"-Mechanismus der Elektronenübertragung ⁽¹⁹⁹⁾. Da die hier diskutierten Reaktionen dem "outer-sphere"-Reaktionsablauf folgen, sollen die Grundlagen dazu kurz erläutert werden.

Wenn die Geschwindigkeit des Elektronentransfers wesentlich größer ist als die Substitutionsgeschwindigkeit eines Liganden der beiden miteinander reagierenden Komplexe, so verläuft die Reaktion über einen outer-sphere-Mechanismus. Die erste Koordinationssphäre der Ausgangsverbindungen bleibt intakt, d. h. vor der Elektronenübertragung wird keine Bindung gelöst oder gebildet. Man kann den Reaktionsablauf in drei Teile gliedern:



Im ersten Schritt stoßen die beiden Reaktanden in Lösung zusammen, und es kommt mit der Gleichgewichtskonstanten K_0 zur Ausbildung eines Begegnungskomplexes ("precursor"-Komplex). Darin besitzen beide Spezies eine unveränderte erste Koordinationssphäre, aber eine gemeinsame Solvathülle. Anschließend findet die Elektronenübertragung statt, und es entsteht ein Folgekomplex ("successor"-Komplex) in Schritt 2, der dann schnell in die Produkte zerfällt (Schritt 3).

Unter der Voraussetzung, daß die Gleichgewichtseinstellung schnell erfolgt und der Elektronentransferprozeß irreversibel ist, gilt folgendes Zeitgesetz:

$$-d[A^{\bullet}]/dt = k_{et} \cdot K_0 \cdot [A^{\bullet}] \cdot [B^{\bullet}] / (1 + K_0 \cdot [B^{\bullet}]) \quad (4)$$

Sind die Reaktanden gleich geladen, so ist K_0 sehr klein, und das Produkt $K_0 \cdot [B^{\bullet}] \ll 1$. Es ergibt sich:

$$-d[A^{\bullet}]/dt = k \cdot [A^{\bullet}] \cdot [B^{\bullet}] \quad \text{mit: } k = k_{et} \cdot K_0 \quad (5)$$

Die direkte Bestimmung von K_0 ist experimentell nicht möglich, so daß die bei allen Reaktionen ermittelte Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung das Produkt aus der Gleichgewichtskonstanten und der Elektronentransfer-Geschwindigkeitskonstanten darstellt. Handelt es sich hingegen bei den Reaktionen um entgegengesetzt geladene Ionen, so kann die Gleichgewichtskonstante K_0 sehr groß sein, und es folgt: $K_0 \cdot [B^{\bullet}] \gg 1$. Die Gleichung (4) vereinfacht sich somit zu:

$$-d[A^{\bullet}]/dt = k_{et} \cdot [A^{\bullet}] \quad (6)$$

Unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung, d. h. $[B^{\bullet}] \gg [A^{\bullet}]$, besteht folgende Beziehung zwischen der beobachteten Geschwindigkeitskonstanten k_{obs} und der Konzentration der Überschußkomponente:

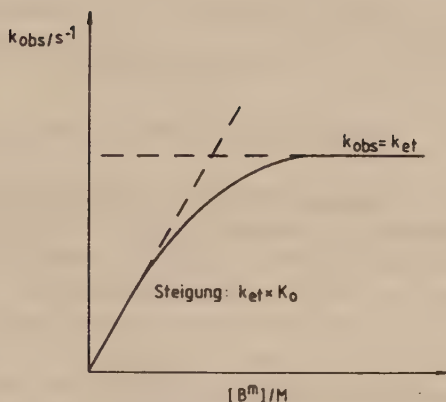


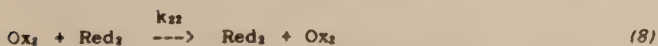
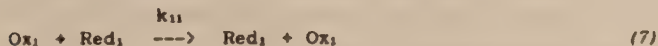
Abbildung 64

Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung k_{obs} von der Konzentration der Überschußkomponente B

4.1.1 Grundlagen der Marcus-Hush-Theorie

Mit der Marcus-Hush-Theorie konnte für outer-sphere-Reaktionen ein Zusammenhang zwischen der Elektronentransfer-Geschwindigkeitskonstanten, den Elektronenaustausch-Geschwindigkeitskonstanten der Reaktanden und der chemischen Triebkraft aufzeigt werden: [199,200]

Für die Reaktionen:



gelten folgende Beziehungen:

$$k_{12} = [k_{11} \cdot k_{22} \cdot K_{12} \cdot f \cdot \exp(-\Delta W/RT)]^{1/2} \quad (10)$$

$$\log f = [(\log K_{12})^2/4] \cdot 1/[\log(k_{11} \cdot k_{22}/Z^2)] \quad (11)$$

$$\log K_{12} = 16,95 \cdot (E_2^0 - E_1^0) \quad \text{bei } T = 298 \text{ K} \quad (12)$$

Mit Ox_1 , Ox_2 , Red_1 und Red_2 werden die oxidierten bzw. reduzierten Zustände der Komplexe 1 und 2 bezeichnet. k_{11} und k_{22} sind die jeweiligen Elektronenaustausch-Geschwindigkeitskonstanten, während k_{12} und K_{12} die Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten der "gekreuzten" Reaktion darstellen. K_{12} läßt sich aus der Differenz der Normalpotentiale E_1^0 und E_2^0 der beiden Verbindungen berechnen. Die Differenz der Arbeitsterme (ΔW) für die Reaktionen (7) und (8) kann in den meisten Fällen vernachlässigt werden. Unter Z versteht man die Stoßfrequenz zweier Teilchen in Lösung. Bei Ionenstärken von $I = 0,1$ bis 1 M kann $Z = 10^{11} \text{ s}^{-1}$ angenommen werden.

Mit den Gleichungen (10) bis (12) ist es möglich, bei Kenntnis der Austauschgeschwindigkeitskonstanten der Reaktionspartner (k_{11} , k_{22}) die Geschwindigkeitskonstante der gemischten Reaktion (k_{12}) zu berechnen. Die Übereinstimmung mit experimentell ermittelten Werten ist meistens gut: $k_{12}(\text{obs})/k_{12}(\text{calc}) \approx 0,1$ [201,202].

Da die Bestimmung von k_{11} bzw. k_{22} aus experimentellen Gründen schwierig ist, benutzt man die Marcus-Hush-Theorie häufig dazu, aus den gemessenen Werten für k_{12} und K_{12} Austauschgeschwindigkeitskonstanten zu berechnen.

Die Gleichung (12) stellt einen einfachen Zusammenhang zwischen kinetischen (k_{11} , k_{22} , k_{12}) und thermodynamischen (K_{12}) Parametern her. Durch Einsetzen von $k = A \cdot \exp(-\Delta G^\ddagger/RT)$ und $K = \exp(-\Delta G^0/RT)$ und der Voraussetzung $\Delta W = 0$, $f = 1$ erhält man die freie Energiebeziehung:

$$\Delta G^\ddagger_{12} = (\Delta G^\ddagger_{11} + \Delta G^\ddagger_{22})/2 + (\Delta G^0_{12})/2 \quad (13)$$

4.1.2 Grundlagen der Marcus-Sutin-Theorie

Dieses semiklassische Modell von Sutin ⁽¹⁰⁾ beschreibt die Geschwindigkeitskonstante einer outer-sphere-Elektronentransferreaktion



als Produkt der Precursor-Gleichgewichtskonstanten K_0 , der effektiven Kernfrequenz ν_s und den elektronischen und nuklearen Faktoren κ_{el} und κ_N :

$$k = K_0 \cdot \nu_s \cdot \kappa_{el} \cdot \kappa_N \quad (15)$$

K_0 ist abhängig von der Ladung und der Größe der Reaktanden und wird berechnet nach:

$$K_0 = [(4\pi \cdot N_L \cdot (r_{12})^2 \cdot \delta_r) / 1000] \cdot \exp(-W(r)/RT) \quad (16)$$

$$N_L = \text{Loschmidt-Konstante} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$R = \text{Gaskonstante} = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T = \text{Temperatur (in K)}$$

$$\delta_r = \text{Reaktionsdistanz (ca. 0,8 \AA)}$$

$$r_{12} = a_1 + a_2 \quad (a_1, a_2 = \text{Radius der beiden Reaktanden})$$

$W(r)$ ist die Arbeit, die geleistet werden muß, um die Reaktionspartner bis auf die Entfernung r_{12} zusammenzubringen. $W(r)$ wird durch Gleichung (17) beschrieben:

$$W(r) = (z_1 \cdot z_2 \cdot e^2) / [D_s \cdot r_{12} \cdot (1 + \beta \cdot r_{12})] \quad (17)$$

$$e = \text{Elementarladung} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$z_1, z_2 = \text{Ladung der Reaktanden}$$

$$D_s = \text{statische Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels}$$

$$\text{mit } \beta = [(8\pi \cdot N_L \cdot e^2 \cdot l) / (1000 \cdot D_s \cdot k_B \cdot T)]^{1/2} \quad (18)$$

$$k_B = \text{Boltzmann-Konstante} = 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$l = \text{Ionenstärke}$$

Für die effektive Kernfrequenz ν_a gilt:

$$\nu_a^2 = [(\nu_{out})^2 \cdot \Delta G'_{out} + (\nu_{in})^2 \cdot \Delta G'_{in}] / (\Delta G'_{out} + \Delta G'_{in}) \quad (19)$$

Für das Lösungsmittel Wasser ist $\nu_{out} = 0,9 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ($\nu \approx 30 \text{ cm}^{-1}$); ν_{in} sind die Metall-Ligand-Streckschwingungsfrequenzen. Die outer-sphere-Reorganisationsenergie $\Delta G'_{out}$ ist durch Gleichung (20) definiert:

$$\begin{aligned} \Delta G'_{out} = & \{[(z_1 - z_2) \cdot e]^2 / 4\} \cdot \{(1/2a_1) + (1/2a_2) - (1/r_{12})\} \cdot \dots \\ & \dots \cdot \{(1/D_{op}) - (1/D_s)\} \end{aligned} \quad (20)$$

D_{op} = optische Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels

Die inner-sphere-Reorganisationsenergie $\Delta G'_{in}$ ist abhängig von den Metall-Ligand-Kraftkonstanten f_1 , f_2 und der Differenz der Metall-Ligand-Bindungsabständen ($d_1^0 - d_2^0$):

$$\Delta G'_{in} = 0,5 \cdot \Sigma \{[(2 \cdot f_1 \cdot f_2) / (f_1 + f_2)] \cdot [(d_1^0 - d_2^0) / 2]^2\} \quad (21)$$

Σ = Summe über alle Metall-Ligand-Bindungen

Der Kernfaktor κ_a berechnet sich nach

$$\kappa_a = \Gamma_a \cdot \exp[-(\Delta G'_{out} + \Delta G'_{in}) / RT] \quad (22)$$

mit:

$$\begin{aligned} \Gamma_a = & \{[\sinh(x/2)/x]^{1/2} \cdot \exp\{[-\Delta G'_{in} / (4h \cdot \nu_a)]\} \cdot \dots \\ & \dots \cdot [\tanh(x/4) - (x/4)]\} \end{aligned} \quad (23)$$

Γ_a = Kerntunnelfaktor, $x = h \cdot \nu_a / (kT)$

h = Plancksches Wirkungsquantum

Für adiabatische Reaktionen gilt:

$$\lambda_{et} \approx 1 \quad (24)$$

4.2 Das System $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$

4.2.1 Bestimmung der Austauschgeschwindigkeitskonstanten

4.2.1.1 Berechnung nach der Marcus-Hush-Theorie

a) Reaktion des $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ mit $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$

Die kinetischen Untersuchungen dieser outer-sphere-Einelektronenreduktion des $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ wurden unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung mit $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$ als Überschußkomponente durchgeführt. Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_{obs} verfolgt man die Abnahme der $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ -Konzentration spektralphotometrisch als Funktion der Zeit. Hierzu diente eine stopped-flow-Apparatur. Die Meßdaten konnten mit einem on-line betriebenen Computer aufgenommen und ausgewertet werden. Das Reduktionsmittel $[\text{Co}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde nach Literaturmethoden [204] dargestellt, und zur Einstellung der Ionenstärke ($I = 0,2 \text{ M}$) wurde Natriumchlorid verwendet.

Die kinetischen Daten der Reaktion



stehen mit dem Geschwindigkeitsgesetz

$$-d[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}/dt = k \cdot [\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+} \cdot [\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$$

in Einklang.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten können nach Eyring [205] die Aktivierungsparameter $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ berechnet werden:

$$\log(k/T) = 10,32 + (\Delta S^\ddagger/4,57) - (\Delta H^\ddagger/4,57) \cdot 1/T \quad (25)$$

Die Auftragung $\log(k/T)$ gegen $1/T$ ergibt eine Gerade mit der Steigung $-(\Delta H^\ddagger/4,57)$ und dem Achsenabschnitt $10,32 + (\Delta S^\ddagger/4,57)$ ($\Delta S^\ddagger$ in $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ / $\Delta H^\ddagger$ in $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$).

In der folgenden Tabelle sind die Meßergebnisse zusammengefaßt. Die Abbildung 65 zeigt die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung von der $[\text{Co(phen)}_3]^{2+}$ -Konzentration und der Temperatur.

T [°C]	$[\text{Co(phen)}_3^{2+}]$ $\cdot 10^{-3}$ [M]	k_{obs} [s ⁻¹]	k [M ⁻¹ ·s ⁻¹]
16	2,5	2,6	980
	7,5	7,4	
	10,0	9,8	
20	2,5	2,9	1190
	7,5	8,9	
	2,5	3,1	
25	5,0	7,3	1280
	7,5	10,2	
	10,0	13,2	
	12,5	15,7	
35	2,5	4,8	1830
	5,0	10,4	
	10,0	18,2	

$[\text{Co(TTCN)}_3^{3+}] = 5,0 \cdot 10^{-4}$ M / I = 0,2 M (NaCl)

$\Delta H^\ddagger = 5,0 \pm 0,6$ [kcal·mol⁻¹] / $\Delta S^\ddagger = -27,5 \pm 1,9$ [cal·K⁻¹·mol⁻¹]

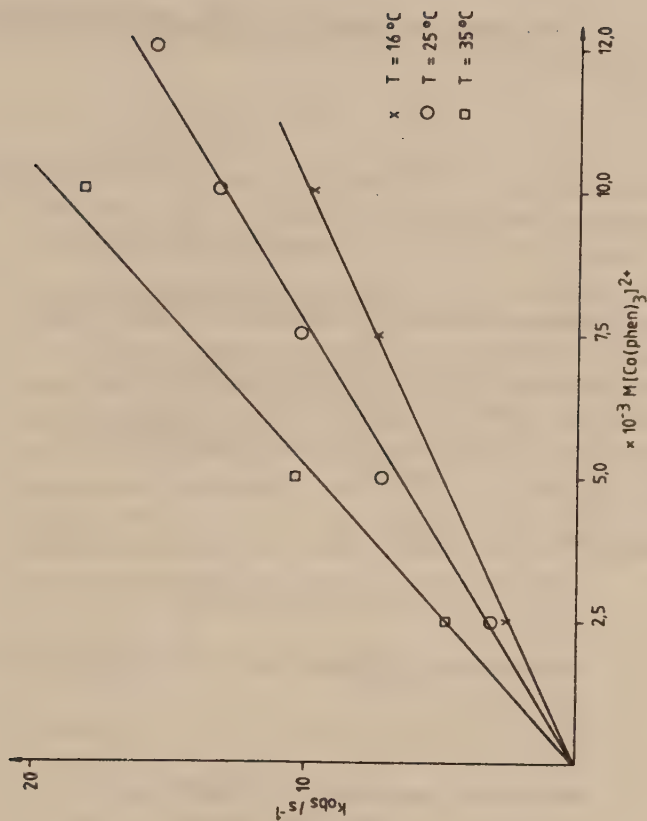


Abbildung 65

Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung k_{obs} von der $[\text{Co(phen)}_3]^{2+}$ -Konzentration bei der Reaktion mit $[\text{Co(TTCN)}_2]^{2+}$

Mit den Gleichungen (10) bis (12) und der experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten (298 K)

$$k_{12} = 1280 \text{ [M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\text{]}$$

läßt sich nach Marcus-Hush die Austauschgeschwindigkeitskonstante des Redoxpaares $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+/2+}$ berechnen. Dazu werden folgende in der Literatur beschriebenen Daten eingesetzt:

Austauschgeschwindigkeitskonstante für $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+/2+}$:

$$k_{23} = 24 \text{ [M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\text{]} \quad [206]$$

Normalpotential des Redoxpaares $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+/2+}$:

$$E^0_2 = +0,40 \text{ V vs. NHE} \quad [207]$$

Normalpotential des Redoxpaares $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+/2+}$:

$$E^0_1 = +0,42 \text{ V vs. NHE}$$

Es ergibt sich: $f = 0,996$ und

$$k_{11} = 3,14 \cdot 10^4 \text{ [M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\text{]}$$

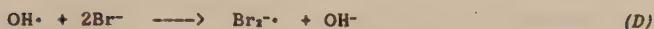
als Austauschgeschwindigkeitskonstante für $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+/2+}$ bei $T = 298 \text{ K}$ und $I = 0,2 \text{ M}$.

b) Reaktion des $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ mit $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$

Zur kinetischen Untersuchung der Reaktion



wurden pulseradiolytische Messungen durchgeführt (siehe dazu auch Kapitel 4.4). Bei der Radiolyse eines N_2O -gesättigten wäßrigen Gemisches von KBr ($1,8 \cdot 10^{-2} \text{ M}$), $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ ($0,6 \cdot 10^{-4}$ bis $6,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) und $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ ($9,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) laufen folgende Reaktionen ab:



Aus den Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (E) ($k = 3,3 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) und (F) ($k = 1,1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) ergibt sich, daß das Verhältnis von $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ zu $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ im Produktgemisch nach der Bestrahlung etwa 1:10 ist. Der entstandene Komplex $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ liegt in einer Konzentration von etwa 10^{-6} M vor und reagiert nach (A) mit überschüssigem $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{2+}$. Die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung dieser Reaktion läßt sich aus der Abnahme der optischen Dichte bei 330 nm (CT-Bande des $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$) als Funktion der Zeit bestimmen. Im folgenden sind die Meßergebnisse zusammengefaßt:

$[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{2+}$ $\cdot 10^{-5} \text{ [M]}$	k_{obs} $\cdot 10^4 \text{ [s}^{-1}\text{]}$
5,9	0,6
9,3	1,6
13,1	2,5
19,2	3,5
27,6	5,4
28,9	4,4
46,2	7,6
59,8	10,7

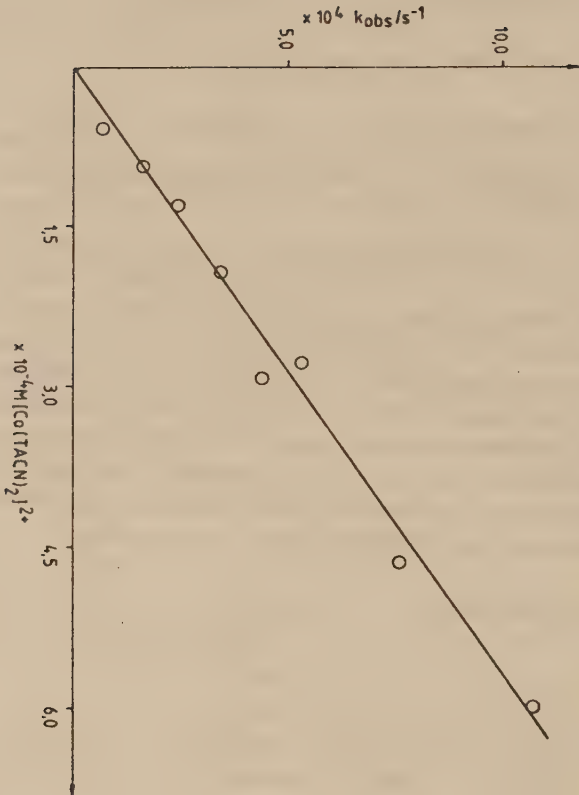


Abbildung 66

Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung k_{obs} von der $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{2+}$ -Konzentration bei der Reaktion mit $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{2+}$

Die Daten stehen mit dem Geschwindigkeitsgesetz

$$-d[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{2+}/dt = k \cdot [\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{2+} \cdot [\text{Co}(\text{TACN})_2]^{2+}$$

in Einklang, und es ergibt sich eine Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung von

$$k = 1,75 \cdot 10^8 \text{ [M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$$

bei $T = 298 \text{ K}$ und $I \approx 0,02 \text{ M}$.

Um das aufgestellte Geschwindigkeitsgesetz zu verifizieren, muß $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ als Überschußkomponente eingesetzt werden. Hierzu wurde folgendes Experiment durchgeführt:

Ein Gemisch von Natriumformiat ($0,01 \text{ M}$), $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ ($1,26 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) und $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{2+}$ ($1,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) werden pulsradiolytisch bestrahlt. Dabei finden folgende Umsetzungen statt:



Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (H) und (I) betragen $k = 4,9 \cdot 10^7 \text{ [M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$ und $k = 1,3 \cdot 10^{10} \text{ [M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$ (siehe Kapitel 4.4). Dies bedeutet, daß trotz 100fachem Überschuß an eingesetztem $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{2+}$ im Produktgemisch unmittelbar nach der Bestrahlung ein Verhältnis $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{2+}$ zu $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ von 1:10 vorliegt. Die Voraussetzungen, die Reaktion (A) spektralphotometrisch verfolgen zu können, sind aufgrund der sehr geringen $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{2+}$ -Konzentration (ca. 10^{-7} M) schlecht. Ver-

folgt man die zeitliche Abnahme der $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ -Konzentration, so stellt man fest, daß zwei Reaktionen ablaufen. Die schnellere wird durch die Gleichung (I) beschrieben ($k_{\text{obs}} = 1,4 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$) (siehe Abbildung 76), während die zweite der Reaktionsgleichung (A) zugeordnet werden kann ($k_{\text{obs}} = 1,4 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$). Nach Erhöhung der $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ -Konzentration auf $2,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ist die langsamere Reaktion wegen der geringen Änderung der optischen Dichte nicht mehr auswertbar. Für die zweite Reaktion errechnet sich eine Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung von $k = 1,11 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Dies stimmt gut mit dem zuvor bestimmten Wert ($k = 1,75 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) und dem Geschwindigkeitsgesetz überein.

Nach der Marcus-Hush-Theorie kann mit den Gleichungen (10) bis (12) die Austauschgeschwindigkeitskonstante des Systems $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+/2+}$ berechnet werden. Dazu werden folgende Daten eingesetzt:

experimentell ermittelte Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (A) bei $T = 298 \text{ K}$ und $I = 0,02 \text{ M}$:

$$k_{12} = 1,75 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Austauschgeschwindigkeitskonstante für $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+/2+}$ ²⁾:

$$k_{22} = 0,09 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Normalpotential des Redoxpaares $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+/2+}$ [12,31] :

$$E^0_2 = -0,41 \text{ V vs. NHE}$$

Normalpotential des Redoxpaares $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+/2+}$:

$$E^0_1 = +0,42 \text{ V vs. NHE}$$

²⁾ Die in (97) angegebene Geschwindigkeitskonstante $k = 0,19 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ($T = 298 \text{ K}$, $I = 0,1 \text{ M}$) wurde nach Gleichung (26) (303)

$$\log(k_1) = \log(k_0) + \{[(1,02 \cdot z_A \cdot z_B \cdot \sqrt{I}) / (1 + 3,5 \cdot \sqrt{I})]$$

auf die Ionenstärke $I = 0,02 \text{ M}$ umgerechnet (z_A , z_B = Ladung der an der Reaktion beteiligten Spezies).

Unter der Voraussetzung $\Delta W = 0$ und $Z = 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ergibt sich:
 $f = 1,04 \cdot 10^{-3}$ und

$$k_{11} = 2,8 \cdot 10^6 \text{ [M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$$

(Austauschgeschwindigkeitskonstante für $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+/2+}$ bei $T = 298 \text{ K}$ und $I = 0,02 \text{ M}$).

4.2.1.2 Berechnung nach der Marcus-Sutin-Theorie

Obwohl im IR-Spektrum die Co-S-Streckeschwingungsfrequenzen des $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+/2+}$ nicht identifiziert werden konnten, ist eine Abschätzung der Austauschgeschwindigkeitskonstanten nach diesem semiklassischen Modell (Gleichungen (15) bis (24)) möglich. Aus der Röntgenstrukturanalyse der Reaktanden ^(12,97) lassen sich die Werte von r_{12} ($\approx 9,8 \text{ \AA}$) und $d^0_2-d^0_3$ ($\approx 0,07 \text{ \AA}$) bestimmen. Da im $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ ein gestauchter CoS_6 -Oktaeder vorliegt, handelt es sich bei der Berechnung von $d^0_2-d^0_3$ mit der mittleren Bindungslänge $d(\text{Co}^{\text{II}}-\text{S}) = 2,321 \text{ \AA}$ lediglich um eine grobe Näherung. Bei Verwendung eines größeren $\text{Co}^{\text{II}}-\text{S}$ -Abstandes erhöht sich die inner-sphere-Reorganisationsenergie $\Delta G^\ddagger_{\text{in}}$, und die Austauschgeschwindigkeitskonstante wird kleiner. Da die Kraftkonstanten der Co-S-Bindungen im System $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+/2+}$ nicht bekannt sind, muß zur Berechnung auf die Werte des Systems $[\text{Co}(\text{azacpten})]^{3+/2+}$ mit $f_2 = 60 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ und $f_3 = 80 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ⁽¹⁰⁰⁾ zurückgegriffen werden. Mit diesen Parametern und ν_{S} $\approx 250 \text{ cm}^{-1}$ ergeben sich bei einer Ionenstärke $I = 0,2 \text{ M}$ und der Voraussetzung, daß die Austauschreaktion adiabatisch ist, folgende Werte:

$$K_c = 0,08 \text{ M}^{-1}$$

$$\Gamma_a = 1$$

$$\Delta G'_{\text{out}} = 19,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G'_{\text{in}} = 3,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Die berechneten Austauschgeschwindigkeitskonstanten liegen im Bereich von

$$k = 5 \cdot 10^6 \text{ bis } 5 \cdot 10^7 \text{ [M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$$

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die inner-sphere- wesentlich kleiner als die outer-sphere-Reorganisationsenergie ist. Beim $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+2+}$ ist das Verhältnis umgekehrt ($\Delta G'_{\text{out}} = 21,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ / $\Delta G'_{\text{in}} = 55,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (112)). Dieser Effekt ist auf die geringe Co-S-Bindungslängendifferenz der Reaktanden zurückzuführen und ist verantwortlich für die extrem schnelle Elektronenaustauschgeschwindigkeit.

4.2.1.3 Messung der Austauschgeschwindigkeitskonstanten

Zur direkten Messung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion



wurde die NMR-Linienverbreiterungs-Methode (209-212) angewendet. Die Halbwertsbreite einer NMR-Linie $\Delta \nu$ ist umgekehrt proportional zur Lebensdauer des entsprechenden Kernspinzustandes (T_2). Dieser Zusammenhang wird in Gleichung (27) wiedergegeben:

$$1/T_2 = \pi \cdot \sqrt{3} \cdot \Delta \nu \quad (27)$$

Reagiert eine kleine Menge einer paramagnetischen Substanz mit einem größeren Überschuß einer diamagnetischen Spezies, so kann die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung dieser Re-

aktion aus der Differenz der Halbwertsbreiten der NMR-Signale der reinen diamagnetischen Probe D und des Gemisches DP nach Gleichung (28) berechnet werden:

$$k = (1/[P]) \cdot \{(1/T_{1,D}) - (1/T_{1,DP})\} \quad (28)$$

[P] = Konzentration der paramagnetischen Substanz

Gleichung (28) gilt unter der Voraussetzung, daß die Geschwindigkeit der beobachteten Reaktion wesentlich langsamer ist als die Kernspinrelaxation der paramagnetischen Spezies.

Zur Bestimmung der Austauschgeschwindigkeitskonstanten des Systems $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+/2+}$ wurde das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ in Abhängigkeit von der $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ -Konzentration und der Temperatur aufgenommen. Alle Messungen erfolgten in D_2O mit einem 80 MHz-Spektrometer und dem internen Standard 2,2,3,3-Tetradeutero-3-trimethylsilyl-natriumpropionat (0,0 ppm) bei einer Ionenstärke von $I = 0,2 \text{ M}$ (NaCl) und einer Co(III) -Konzentration von $3,9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Im folgenden sind die Meßdaten zusammengefaßt:

T [°C]	$[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ $\cdot 10^{-4} \text{ [M]}$	$\Delta\nu_{\text{H}} - \Delta\nu_{\text{D}}$ [s ⁻¹]	k $\cdot 10^3 \text{ [M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$
	0,52	2,0	
31	1,31	5,4	$2,30 \pm 0,15$
	2,09	8,8	
	2,63	11,5	
	0,53	3,0	
38	1,31	8,0	$3,22 \pm 0,10$
	2,63	15,5	
	0,53	5,5	
47	1,31	9,5	$4,82 \pm 0,70$
	2,63	23,5	

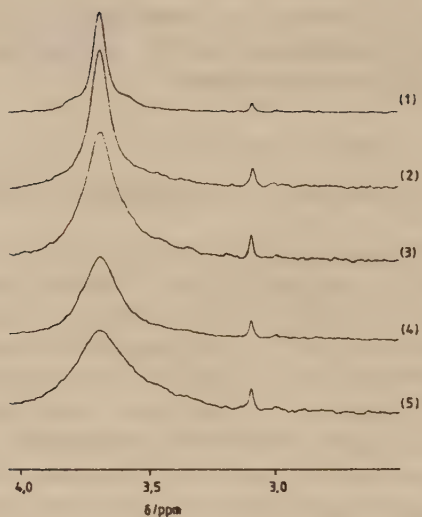


Abbildung 67

80 MHz ^1H -NMR-Spektren des $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ bei $T = 31^\circ\text{C}$ und $I = 0,2\text{ M}$ in D_2O ; $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+} = 3,9 \cdot 10^{-5}\text{ M}$

- (1) ohne $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$
- (2) mit $0,52 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$
- (3) mit $1,31 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$
- (4) mit $2,09 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$
- (5) mit $2,63 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$

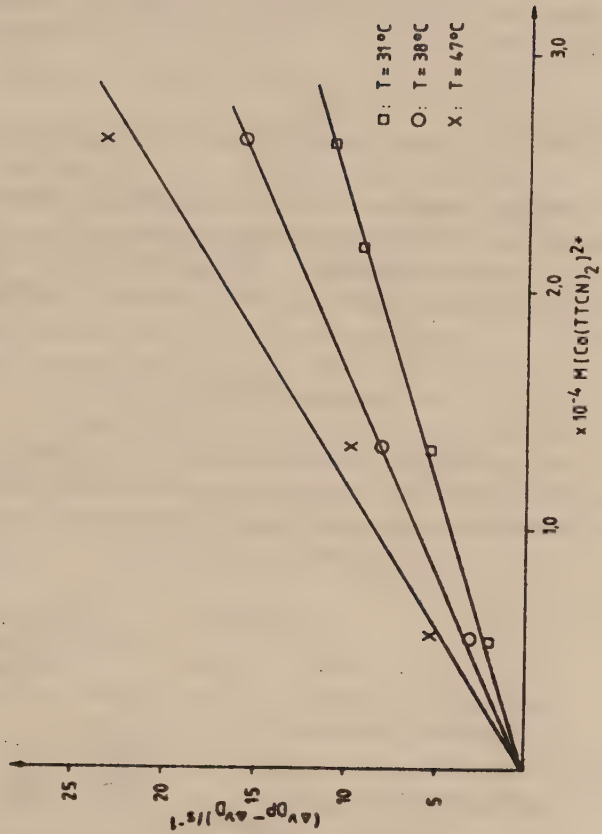


Abbildung 68

Autragung der Differenz der Halbwertsbreiten der ^1H -NMR-Signale gegen die $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ -Konzentration bei verschiedenen Temperaturen

Nach der Eyring-Gleichung (26) ergeben sich aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten die Aktivierungsparameter:

$$\Delta H^\ddagger = 8,3 \pm 2,5 \text{ [kcal} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

$$\Delta S^\ddagger = -7 \pm 4 \text{ [cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

Der negative Entropieterm beruht darauf, daß zwei gleichgeladene Teilchen zur Reaktion zusammenkommen müssen.

Aus den Meßdaten folgt für $T = 298 \text{ K}$ und $I = 0,2 \text{ M}$ eine Austauschgeschwindigkeitskonstante des Systems $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+/2+}$ von

$$k = 1,6 \cdot 10^5 \text{ [M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$$

Bei der Gegenüberstellung der experimentell ermittelten und der nach Marcus-Hush bzw. Marcus-Sutin berechneten Austauschgeschwindigkeitskonstanten des Systems $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+/2+}$ zeigt sich eine relativ gute Übereinstimmung:

Methode	$k_{11} \text{ [M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$ ($I=0,2 \text{ M}$ / $T=298 \text{ K}$)
NMR-Linienverbreiterung	$1,6 \cdot 10^5$
cross-Reaktion mit $[\text{Co}(\text{phen})_2]^{2+}$	$3,1 \cdot 10^4$
cross-Reaktion mit $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{2+}$	$8,6 \cdot 10^6$
Marcus-Sutin-Theorie	$5 \cdot 10^6 - 5 \cdot 10^7$

Sehr deutlich wird die Anwendbarkeit der Marcus-Hush-Theorie, wenn man die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten mit den nach diesem Modell berechneten vergleicht. Mit den Gleichungen (10) bis (12) und den bekannten Austauschgeschwindigkeitskonstanten der Systeme $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+/2+}$, $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+/2+}$ und $[\text{Co}(\text{phen})_2]^{3+/2+}$ ergeben sich folgende Werte:

Reaktion des	$k_{12}(\text{exp})$	$k_{12}(\text{calc})$	$\frac{k_{12}(\text{exp})}{k_{12}(\text{calc})}$	$\log K_{12}$
$[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$	$[\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$	$[\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$		
mit $[\text{Co}(\text{phen})_2]^{2+}$	$1,3 \cdot 10^3$	$2,9 \cdot 10^3$	0,45	0,34
mit $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{2+}$	$1,8 \cdot 10^6$	$3,3 \cdot 10^7$	5,45	14,07

Bei der Untersuchung vieler outer-sphere-Reaktionen konnte man feststellen, daß die nach der Marcus-Theorie berechneten Geschwindigkeitskonstanten $k_{12}(\text{calc})$ etwa um den Faktor 10 kleiner sind als die experimentell ermittelten Werte ^[201]. Die Abweichung von diesem Trend bei der Reaktion $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+} / - [\text{Co}(\text{TACN})_2]^{2+}$ ist dadurch zu erklären, daß die große chemische Triebkraft die Gültigkeit der Marcus-Theorie einschränkt.

Die Austauschgeschwindigkeitskonstante des $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+/2+}$ ist die größte, die bisher für ein Co(III/II)-System beschrieben wurde. Die für Kobalthexaminkomplexe gefundenen Werte bewegen sich im Bereich von 10 ($[\text{Co}(\text{phen})_2]^{3+/2+}$) bis 10^{-5} $\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ($[\text{Co}(\text{en})_2]^{3+/2+}$) ^[201]. Es zeigt sich, daß die Austauschgeschwindigkeitskonstante durch Thioether- im Vergleich zu Aminliganden um bis zu sechs Zehnerpotenzen erhöht wird.

Verbindung	k_{12} $[\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$	
$[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+/2+}$	$2,7 \cdot 10^{-1}$	^[97,993]
$[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+/2+}$	$1,6 \cdot 10^5$	

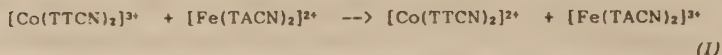
(I = 0,2 M / T = 298 K)

Ein Grund hierfür ist die geringe Co-S-Bindungslängendifferenz in der zwei- und dreiwertigen Oxidationsstufe der low-spin- $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ -Komplexe ($\Delta = 0,068 \text{ \AA}$), was zu einer Verringerung der Franck-Condon-Barriere und einer kleinen inner-sphere-Reorganisationsenergie führt. Zwei Effekte können für diesen geringen Unterschied des Co-S-Abstandes verantwortlich sein: a) die Co^{III} -S-Bindungslänge ist wegen einer intra-Ligand-S...S-Abstoßung und des kleinen Co^{III} -Ionenradius verlängert; b) die Co^{II} -S-Bindung ist wegen der π -Acidität der Thioether relativ

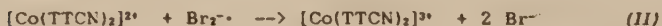
kurz. Wie aus der Diskussion der Strukturdaten hervorgeht (Kapitel 3.6.2), sollte b) die wesentliche Rolle spielen. Weiterhin bewirkt die größere Kovalenz der Metall-Ligand-Bindung bei Thioether-Komplexen im Vergleich zu Aminverbindungen eine bessere Metall-Ligand-Orbitalüberlappung im Übergangszustand und somit eine größere Austauschgeschwindigkeitskonstante.

4.2.2 Berechnung der Austauschgeschwindigkeitskonstanten des Systems $[\text{Fe}(\text{TACN})_2]^{3+/2+}$

Die Austauschgeschwindigkeitskonstante des $[\text{Fe}(\text{TACN})_2]^{3+/2+}$ wird nach der Marcus-Hush-Theorie über die cross-Reaktion (I) berechnet:



Hierzu wird die pulsradiolytische Meßmethode angewendet. Man bestrahlt ein Gemisch von KBr ($4 \cdot 10^{-2}$ M), $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ ($9,1 \cdot 10^{-4}$ M) und $[\text{Fe}(\text{TACN})_2]^{2+}$ ($1,3 - 1,4 \cdot 10^{-5}$ M) in N_2O -gesättigter wäßriger Lösung bei einem pH-Wert 7,1 mit beschleunigten Elektronen. Aus den Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen



$k_{II} = 1,1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Kapitel 4.4) und $k_{III} = 6,3 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (212) folgt, daß die $[\text{Fe}(\text{TACN})_2]^{3+}$ -Konzentration nach dem Elektronenpuls unter diesen Meßbedingungen vernachlässigbar gering ist und die $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ -Konzentration somit ca. 10^{-6} M beträgt. Reaktion (I) kann also bei 370 nm (Abbau Co^{III}) unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung mit $[\text{Fe}(\text{TACN})_2]^{2+}$ als Überschußkomponente kinetisch verfolgt werden. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle und in Abbildung 69 zusammengefaßt.

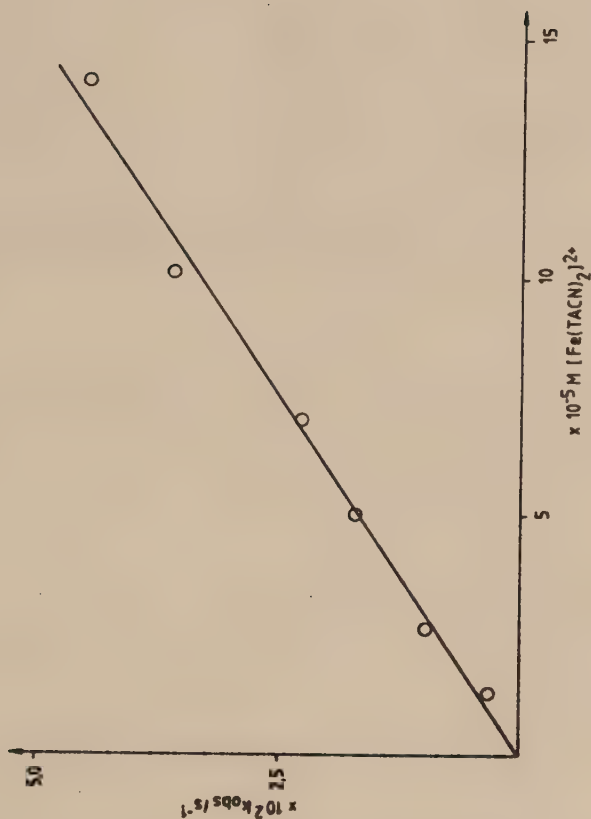


Abbildung 69

Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung k_{obs} von der $[\text{Fe}(\text{TACN})_2]^{2+}$ -Konzentration bei der Reaktion mit $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{2+}$

$[\text{Fe}(\text{TACN})_2^{2+}]$ $\cdot 10^{-5} \text{ [M]}$	k_{obs} $\cdot 10^2 \text{ [s}^{-1}\text{]}$
1,3	$0,32 \pm 0,02$
2,7	$1,08 \pm 0,08$
4,9	$1,75 \pm 0,09$
6,9	$2,30 \pm 0,1$
10,3	$3,70 \pm 0,3$
14,0	$4,50 \pm 0,1$

Aus der Auftragung $k_{\text{obs}} \rightarrow [\text{Fe}(\text{TACN})_2^{2+}]$ ergibt sich für $T = 298 \text{ K}$ und $I = 0,05 \text{ M}$ die Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung:

$$k_{12} = 3,3 \cdot 10^6 \text{ [M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$$

Mit den Gleichungen (10) bis (12) und den Werten:

Austauschgeschwindigkeitskonstante des $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+ 2+}$ bei $T = 298 \text{ K}$ und $I = 0,05 \text{ M}$ (205)

$$k_{11} = 8,0 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Redoxpotential des $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+ 2+}$

$$E^0_1 = +0,42 \text{ V vs. NHE}$$

Redoxpotential des $[\text{Fe}(\text{TACN})_2]^{3+ 2+}$

$$E^0_2 = +0,13 \text{ V vs. NHE (21)}$$

berechnet sich unter der Annahme $Z \approx 10^{11} \text{ s}^{-1}$ und $\Delta W = 0$:

$$f = 0,355$$

und

$$k_{22} = 4,6 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ als Austauschgeschwindigkeitskonstante des Systems } [\text{Fe}(\text{TACN})_2]^{3+ 2+}$$

Die nachfolgende Gegenüberstellung mit den Austauschgeschwindigkeitskonstanten anderer Fe(III/II) -Komplexe zeigt, daß der Wert des $[\text{Fe}(\text{TACN})_2]^{3+ 2+}$ etwa dem des Eisen-Cytochrom c-Systems entspricht:

Verbindung	k_{exp} [M ⁻¹ ·s ⁻¹]	Lit.
[Fe(H ₂ O) ₆] ^{3+/2+}	4,0	[210]
[Fe(CN) ₆] ^{2-/4-}	3·10 ²	[211]
[Fe(cyt-c)] ^{3+/2+}	1,2·10 ³	[212]
[Fe(TACN) ₂] ^{3+/2+}	4,6·10 ³	d. A.
[Fe(sar)] ^{3+/2+}	6·10 ³	[213]
[Fe(bipy) ₂] ^{3+/2+}	3,7·10 ⁴	[214]
[Fe(phen) ₂] ^{3+/2+}	6·10 ⁴	[215,216]

sar = 3,6,10,13,16,19-Hexaazabicyclo[6.6.6]-eicosan

cyt-c = Cytochrom c

4.3 Das System $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{3+}$

4.3.1 Bestimmung der Austauschgeschwindigkeitskonstanten

4.3.1.1 Berechnung nach der Marcus-Hush-Theorie

Es wurden die Reaktionen $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{3+}/[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{2+}$ und $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{3+}/[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ unter Verwendung der stopped-flow-Technik kinetisch verfolgt. Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgte unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung (Reduktionsmittelüberschuß) bei 472 nm (Abnahme der $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{3+}$ -Konzentration).

Die Meßwerte der Reaktionen



stehen mit dem Geschwindigkeitsgesetz

$$-d[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{3+}/dt = k \cdot [\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{3+} \cdot [\text{Red}]^{2+}$$

in Einklang (Red = $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{2+}$ bzw. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$).

a) Reaktion $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{3+}$ mit $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{2+}$

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung von der Konzentration des Reduktionsmittels und der Temperatur sind in der folgenden Tabelle und Abbildung 70 zusammengefaßt. Die Ionenstärke wurde mit Natriumchlorid auf $I = 0,2 \text{ M}$ eingestellt. Die Berechnung der Aktivierungsparameter erfolgte nach Gleichung (25).

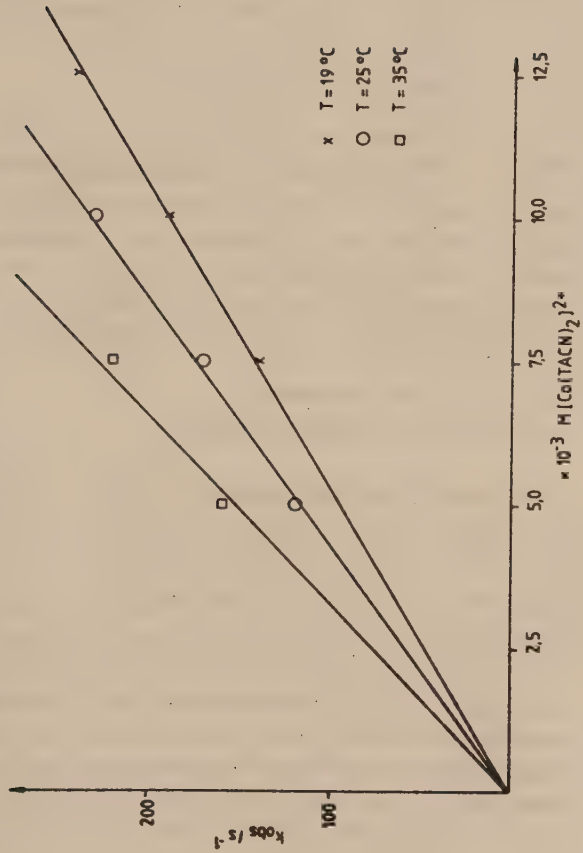


Abbildung 70

Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung k_{obs} von der $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{2+}$ -Konzentration bei der Reaktion mit $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{2+}$ bei verschiedenen Temperaturen

T [°C]	[Co(TACN) ₂] ²⁺ · 10 ⁻³ [M]	k _{obs} · 10 ³ [s ⁻¹]	k [M ⁻¹ ·s ⁻¹]
	7,5	1,4	
19	10,0	1,9	1,9·10 ⁴
	12,5	2,4	
	5,0	1,1	
25	7,5	1,7	2,3·10 ⁴
	10,0	2,3	
35	5,0	1,6	3,0·10 ⁴
	7,5	2,2	

$$[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})^{3+}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$I = 0,2 \text{ M (NaCl)}$$

$$\Delta H^\ddagger = 4,5 \pm 0,4 \text{ [kcal} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

$$\Delta S^\ddagger = -23,5 \pm 1,0 \text{ [cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

Mit der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung $k_{12} = 2,3 \cdot 10^4 \text{ [M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$ ($T = 298 \text{ K}$ / $I = 0,2 \text{ M}$) und Literaturdaten kann die Austauschgeschwindigkeitskonstante k_{11} für das System $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{3+/2+}$ mit Hilfe der Gleichungen (10) bis (12) berechnet werden:

$$\text{Austauschgeschwindigkeitskonstante für } [\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+/2+} \quad 2)$$

$$k_{22} = 0,27 \text{ [M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$$

$$\text{Normalpotential des Redoxpaares } [\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+/2+} \quad (31)$$

$$E^\circ_2 = -0,41 \text{ V vs. NHE}$$

2) Die in (97) angegebene Geschwindigkeitskonstante $k = 0,19 \text{ [M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$ ($T = 298 \text{ K}$, $I = 0,2 \text{ M}$) wurde mit folgender Gleichung:
 $\log(k_1) = \log(k_0) + (1,02 \cdot z_A \cdot z_B \cdot \sqrt{I}) / (1 + 3,5 \cdot \sqrt{I}) \quad (26)$
 auf die Ionenstärke $I = 0,2 \text{ M}$ umgerechnet (305) .

Unter der Voraussetzung $\Delta W = 0$ ergibt sich für $T = 298 \text{ K}$ und $I = 0,2 \text{ M}$: $f = 0,228$ und

$$k_{11} = 6,5 \cdot 10^3 \text{ [M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$$

b) Reaktion $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{3+}$ mit $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

Das zu dieser Untersuchung verwendete $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ wurde durch die Reduktion von $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ mit Zinkamalgam dargestellt und ohne vorherige Isolation eingesetzt. Alle Messungen wurden in $0,1 \text{ N}$ Salzsäure durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle und Abbildung 71 zusammengefaßt:

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}]$ $\cdot 10^{-3} \text{ [M]}$	k_{obs} $[\text{s}^{-1}]$
3,6	46
6,0	72
9,0	112
12,0	160

Aus der Steigung der resultierenden Geraden ergibt sich die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung zu $k = 1,3 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bei $T = 298 \text{ K}$.

Mit den Gleichungen (10) bis (12) kann die Austauschgeschwindigkeitskonstante k_{11} für $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{3+/2+}$ berechnet werden. Die cyclovoltammetrische Bestimmung der Redoxpotentiale beider Ausgangsverbindungen unter den Bedingungen der kinetischen Messung ($T = 298 \text{ K}$; $0,1 \text{ N HCl}$) führt zu dem Ergebnis, daß $\Delta E^0 = 0$ ist. Daraus folgt:

$$\log K_{11} = 0 \quad \text{bzw.} \quad K_{11} = 1$$

$$f = 1$$

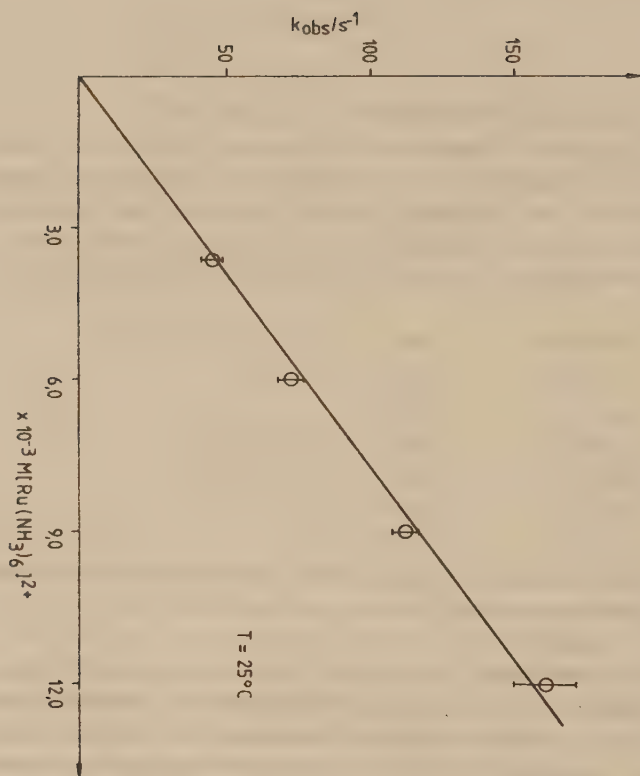


Abbildung 71

Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung k_{obs} von der $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Konzentration bei der Reaktion mit $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{2+}$

und Gleichung (10) vereinfacht sich zu:

$$k_{12} = [k_{11} \cdot k_{22}]^{1/2}$$

Der von Taube bestimmte Wert der Austauschgeschwindigkeitskonstanten ⁽³¹⁷⁾ für $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ $k_{22} = 4 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (T = 298 K) führt zu:

$$k_{11} = 4,2 \cdot 10^4 [\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$$

für $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{3+/2+}$.

4.3.1.2 Berechnung nach der Marcus-Sutin-Theorie

Um die Austauschgeschwindigkeitskonstante mit diesem Modell berechnen zu können, müssen aufgrund fehlender experimenteller Daten einige Annahmen gemacht werden. In Kapitel 3.6.4 konnte gezeigt werden, daß die Verbindung $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{3+}$ eine Mittelstellung zwischen den beiden Bis-TTCN- und -TACN-Komplexen einnimmt. So werden beispielsweise die Bindungswinkel und -längen zum Co(III)-Zentrum kaum vom jeweils anderen Liganden beeinflusst. Setzt man dieses Verhalten auch für $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{2+}$ voraus, so lassen sich ohne Röntgenstrukturdaten Werte für r_{12} und $(d^*_1 - d^*_2)$ abschätzen. Weiterhin sind die Kraftkonstanten der Co-S- und Co-N-Bindungen im System $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{3+/2+}$ nicht bestimmt worden. Man kann allerdings davon ausgehen, daß diese sich nur wenig von denen anderer Kobalt-Amin- und Kobalt-Thioether-Verbindungen unterscheiden ^(97,306). Für die Berechnungen nach den Gleichungen (15) bis (24) werden folgende Parameter eingesetzt:

$$I = 0,1 \text{ M} / r_{12} = 9,2 \text{ \AA}$$

Kraftkonstanten f in $[N \cdot m^{-1}]$

Co(III)-S: 80

Co(II)-S : 60

Co(III)-N: 250

Co(II)-N : 140

durchschnittliche Schwingungsfrequenzen in $[s^{-1}]$

Co-N: $1,3 \cdot 10^{13}$

Co-S: $6 \cdot 10^{12}$

$(d^0_2-d^0_3)$

Co-S: 0,07 Å

Co-N: 0,18 Å

Es ergibt sich

$$\Gamma_a = 1$$

$$K_0 = 0,06 [M^{-1}]$$

$$\Delta G^{\text{ent}} = 20,7 [kJ \cdot mol^{-1}]$$

$$\Delta G^{\text{in}} = 27,7 [kJ \cdot mol^{-1}]$$

Die berechneten Austauschgeschwindigkeitskonstanten liegen im Bereich von

$$k = 1 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^4 [M^{-1} \cdot s^{-1}]$$

4.3.1.3 Zusammenfassung

Die nach dem semiklassischen Modell von Marcus-Sutin berechnete Austauschgeschwindigkeitskonstante $k = 1 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^4 M^{-1} \cdot s^{-1}$ stimmt gut mit den Werten aus den cross-Reaktionen $[Co(TTCN)(TACN)]^{3+}/[Co(TACN)_2]^{2+}$ und $[Co(TTCN)(TACN)]^{3+}/[Ru(NH_3)_6]^{2+}$ ($k_{11} = 6,5 \cdot 10^2$ bzw. $4,2 \cdot 10^4 M^{-1} \cdot s^{-1}$) überein. Bisher ist in der Literatur nur eine weitere Austauschgeschwindigkeitskonstante für ein $[CoS_2N_3]^{3+/2+}$ -System beschrieben. Sargeson bestimmte einen Wert von $k_{11} = 4,5 \cdot 10^3 M^{-1} \cdot s^{-1}$ für $[Co(azacapten)]^{3+/2+}$ ⁽²¹¹⁾. Da $[Co(azacapten)]^{2+}$ eine low-spin-Elektronenkonfiguration besitzt, trifft dies wahrscheinlich auch für $[Co(TTCN)(TACN)]^{2+}$ zu. Nach Sargeson ⁽²¹¹⁾ bewirkt die Koordination des azacapten eine relativ kleine Co-S-Bindungslängendifferenz in der zwei- und dreiwertigen Oxidationsstufe, was zu einer kleinen Franck-

Condon-Barriere und einer großen Austauschgeschwindigkeitskonstanten führt.

Es fällt auf, daß die "Mittelstellung" des $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{3+}$ zwischen $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ und $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$, die in Kapitel 3.6.4 ausführlich diskutiert wurde, im Falle der Austauschgeschwindigkeitskonstanten nicht zutrifft.

	k_{11}
	$[\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$
$[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+/2+}$	$2,7 \cdot 10^{-1}$
$[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{3+/2+}$	$10^3 - 10^4$
$[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+/2+}$	$1,6 \cdot 10^5$
Bedingungen: $T = 298 \text{ K} \quad / \quad I = 0,2 \text{ M}$	

Ein Grund dafür kann sein, daß der trans-Effekt der Thioether größer ist als der der Aminliganden ⁽⁵⁾.

4.4 Pulsradiolytische Untersuchungen

Die Pulsradiolyse ist eine Methode zur Untersuchung schneller Reaktionen. Durch die impulsartige Bestrahlung (Pulsbreite: 10^{-8} bis 10^{-6} s) der Reaktionslösung mit beschleunigten Elektronen der Energie 2 bis 10 MeV werden Radikale erzeugt, deren Reaktionen sich spektralphotometrisch oder durch Leitfähigkeitsmessungen verfolgen lassen.

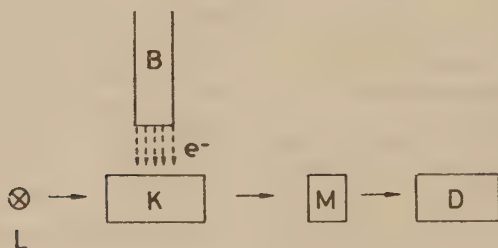
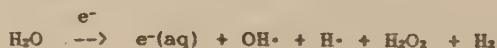


Abbildung 72

Schematische Darstellung des Meßaufbaus ^[219] der Pulsradiolyse
 B: Elektronenbeschleuniger, L: Xenon-Hochdrucklampe, K: Küvette,
 M: Monochromator, D: Detektorsystem aus Sekundärelektronenvervielfacher und Oszillographen

Die zeitliche Änderung der optischen Dichte kann bei einer am Monochromator eingestellten Wellenlänge beobachtet werden. Zur Aufnahme des Produktspektrums wird die optische Dichte nach beendeter Reaktion bei verschiedenen Wellenlängen gemessen.

Bei der Radiolyse von Wasser oder wäßrigen Lösungen entstehen OH-Radikale, aquatisierte Elektronen, Wasserstoffatome, Wasserstoffperoxid und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 1 : 0,23 : 0,28 : 0,17 ^[219] .



In Anwesenheit von N_2O werden die aquatisierten Elektronen entsprechend folgender Gleichung in $OH^\bullet$ überführt:



OH -Radikale reagieren als starke Oxidationsmittel: $E(OH^\bullet/OH^-) = 2,0 \text{ V}$ vs. NHE ^[220] schnell mit Bromid unter Ausbildung von $Br_2^{\bullet-}$:



In gesättigter N_2O -Lösung und bei einer Bromidkonzentration $> 10 \text{ mM}$ sind diese Reaktionen nach weniger als $0,1 \mu s$ beendet ^[221]. Das Radikal $Br_2^{\bullet-}$ ist gut charakterisiert: 380 nm ($\epsilon = 7000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ^[221] und $E(Br_2^{\bullet-}/2Br^-) = +1,77 \text{ V}$ ^[222].

4.4.1 Reaktion von $Br_2^{\bullet-}$ mit $[Co(TTCN)_2]^{2+}$

Wird ein wäßriges, N_2O -gesättigtes Gemisch von ca. 10^{-4} M $[Co(TTCN)_2](BF_4)_2$ und $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ Kaliumbromid bei einem pH-Wert von 5,2 pulsradiolytisch bestrahlt, so kann man eine Reaktion des $Br_2^{\bullet-}$ mit $[Co(TTCN)_2]^{2+}$ beobachten. Bei einer Wellenlänge $\geq 370 \text{ nm}$ läßt sich die Abnahme der optischen Dichte in Abhängigkeit von der Zeit und der $Co(II)$ -Konzentration verfolgen. Die Aufnahme eines Produktspektrums nach beendeter Reaktion zeigt, daß quantitativ $[Co(TTCN)_2]^{3+}$ entstanden ist.

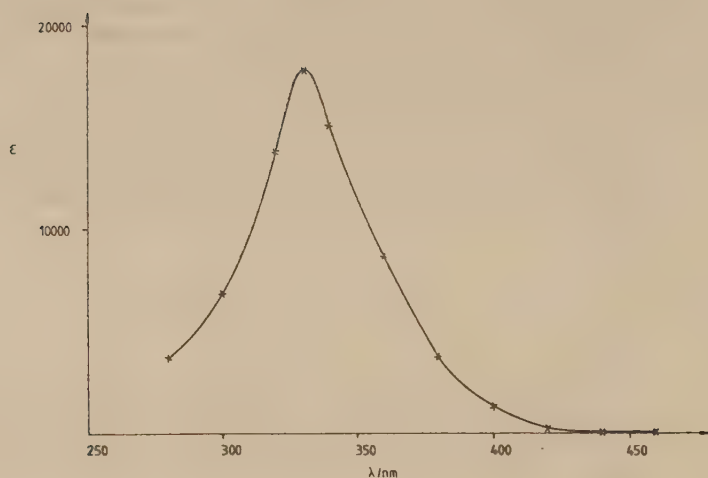


Abbildung 73

Produktspektrum nach beendeter Reaktion $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{2+} + \text{Br}_2^-$

Da die Konzentration der reaktiven Teilchen nach dem Elektropuls etwa 10^{-6} M beträgt, können aufgrund der Detektorempfindlichkeit nur OD -Änderungen ≥ 1000 beobachtet werden. Das bedeutet, daß zur Charakterisierung der Reaktionsprodukte nur die Charge-Transfer-Banden der Komplexe herangezogen werden können.

Die kinetischen Messungen erfolgen unter Bedingungen pseudoerster Ordnung mit $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ als Überschußkomponente und bei einer Temperatur von 25°C .

In der folgenden Tabelle und in Abbildung 74 sind die Ergebnisse zusammengefaßt:

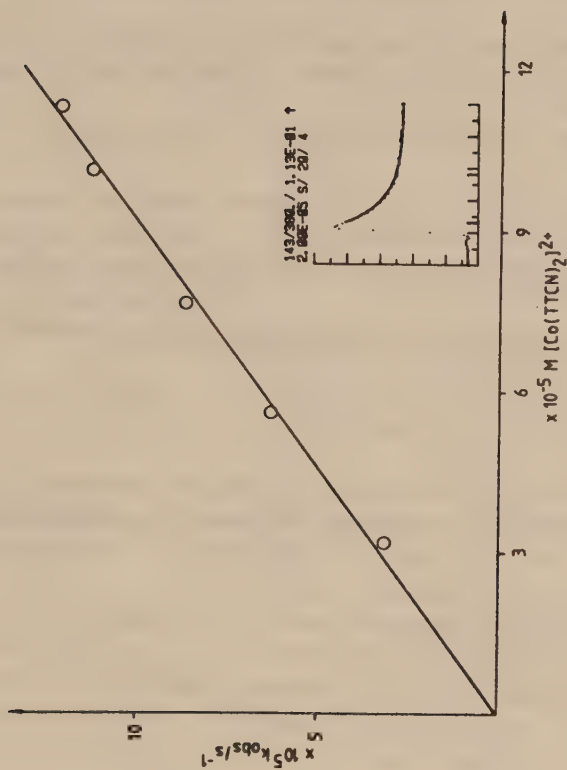


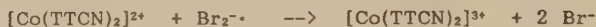
Abbildung 74

Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung k_{obs} von der $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ -Konzentration bei der Reaktion mit Br_2^- .

Kleines Bild: Änderung der optischen Dichte mit der Zeit (----), Kurvenanpassung der kinetischen Auswertung (—)

$[\text{Co}(\text{TTCN})_2^{2+}]$ $\cdot 10^{-5} \text{ [M]}$	k_{obs} $\cdot 10^5 \text{ [s}^{-1}\text{]}$
3,2	3,1
5,6	6,3
7,6	8,7
10,2	11,3
11,3	12,2

Es ergibt sich für die Reaktion



eine Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung von

$$k = 1,1 \cdot 10^{10} \text{ [M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$$

Dies bedeutet, daß die Umsetzung diffusionskontrolliert abläuft. Mit den Gleichungen (10) bis (12) kann eine Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{2+}/\text{Br}_2^{\cdot-}$ abgeschätzt werden. Dazu werden folgende Daten eingesetzt:

Austauschgeschwindigkeitskonstante für $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+/2+}$

$$k_{11} = 2 \cdot 10^5 \text{ [M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$$

Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $\text{Br}_2^{\cdot-} + \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Br}^-$

$$k_{22} = 1,8 \cdot 10^9 \text{ [M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{]} \quad [223]$$

Redoxpotential $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+/2+}$

$$E^{\circ}_1 = +0,42 \text{ V}$$

Potential des Systems $\text{Br}_2^{\cdot-}/2\text{Br}^-$

$$E^{\circ}_2 = +1,77 \text{ V} \quad [222]$$

Man berechnet $k_{12} = 8,4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Trotz der großen Potentialdifferenz und der Annahme $\Delta W = 0$ ist eine sehr gute Übereinstimmung der gemessenen und der nach Marcus berechneten Geschwindigkeitskonstanten zu erkennen.

4.4.2 Reaktion von $\text{Br}_2^{\cdot\cdot}$ mit $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$

Bei einem pH-Wert von 8,0 und ansonsten identischen Bedingungen wie beim $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ kann die Reaktion



kinetisch untersucht werden.

Der Abbau des $\text{Br}_2^{\cdot\cdot}$ wird bei einer Wellenlänge von 380 nm verfolgt, und das Entstehen des $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ läßt sich bei 260 nm beobachten.

Im folgenden sind die Meßergebnisse zusammengefaßt:

$[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ $\cdot 10^{-3} \text{ [M]}$	Abbau $\text{Br}_2^{\cdot\cdot}$ $k_{\text{obs}} \cdot 10^5 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	Bildung $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$
0,84	0,14	0,18
2,94	0,84	0,84
4,84	1,56	1,50
8,20	2,60	2,65

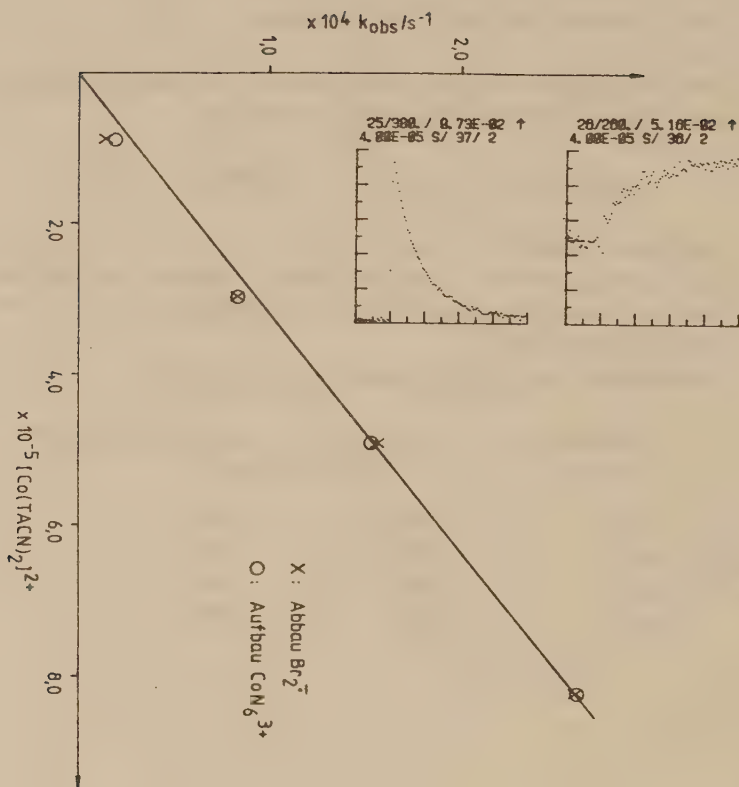


Abbildung 75

Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung k_{obs} von der $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{2+}$ -Konzentration bei der Reaktion mit Br_2^- (x: Abbau Br_2^- / o: Bildung von $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$)
 Kleines Bild: Änderung der optischen Dichte mit der Zeit
 (links: Abbau Br_2^- / rechts: Bildung von $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$)

Es ergibt sich eine Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung von

$$k = 3,3 \cdot 10^9 \text{ [M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$$

Mit der Marcus-Hush-Theorie läßt sich für diese Reaktion eine Geschwindigkeitskonstante abschätzen (Gleichungen (10) bis (12)). Werden folgende Daten eingesetzt:

Austauschgeschwindigkeitskonstante für $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+/2+}$ (97)

$$k_{11} = 0,19 \text{ [M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$$

Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $\text{Br}_2^{\cdot-} + \text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$ (222)

$$k_{22} = 1,8 \cdot 10^9 \text{ [M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$$

Redoxpotential $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+/2+}$ (31)

$$E^{\circ}_1 = -0,41 \text{ V}$$

Potential des Systems $\text{Br}_2^{\cdot-}/2\text{Br}^-$ (222)

$$E^{\circ}_2 = +1,77 \text{ V}$$

ergibt sich: $k_{12} = 1,1 \cdot 10^{10} \text{ [M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$.

Die Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert ist sehr gut, obwohl die Voraussetzung der Marcus-Hush-Theorie $\Delta E \approx 0$ nicht erfüllt ist.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß sowohl $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ als auch $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{2+}$ mit dem Einelektronen-Reduktionsmittel $\text{Br}_2^{\cdot-}$ nahezu diffusionskontrolliert unter Ausbildung der jeweiligen Co(III) -bis-Komplexe reagiert.

4.4.3 Reaktionen von $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ unter reduktiven Bedingungen

Die bei der Radiolyse von N_2O -gesättigten wäßrigen Lösungen entstehenden $\text{OH}^{\cdot}$ -Radikale reagieren bei Anwesenheit von Formiat oder Methanol unter Ausbildung von $\text{CO}_2^{\cdot-}$ bzw. $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$.



Diese beiden Radikale sind starke Reduktionsmittel.

Wird ein N_2O -gesättigtes, wäßriges Gemisch (pH-Wert 6) von $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ und Natriumformiat ($1,1 \cdot 10^{-2}$ M) bzw. Methanol (0,1 M) pulsradiolytisch bestrahlt, so kann man die Abnahme der optischen Dichte bei 330 nm (CT-Bande des $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$) beobachten. Durch die Aufnahme eines Spektrums nach abgeschlossener Reaktion läßt sich als einziges Reaktionsprodukt $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ identifizieren. Es laufen demnach folgende Umsetzungen ab:



In der folgenden Tabelle und der Abbildung 76 sind die Meßergebnisse zusammengefaßt.

Reaktion mit:	$\text{CO}_2^{\cdot-}$	$\cdot\text{CH}_2\text{OH}$
$[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$	k_{obs}	k_{obs}
$\cdot 10^{-5}$ [M]	$\cdot 10^5$ [s^{-1}]	$\cdot 10^5$ [s^{-1}]
1,3	1,4	
1,8	2,8	
3,2		1,0
5,0	6,3	
5,1	7,0	
6,5	8,6	2,1

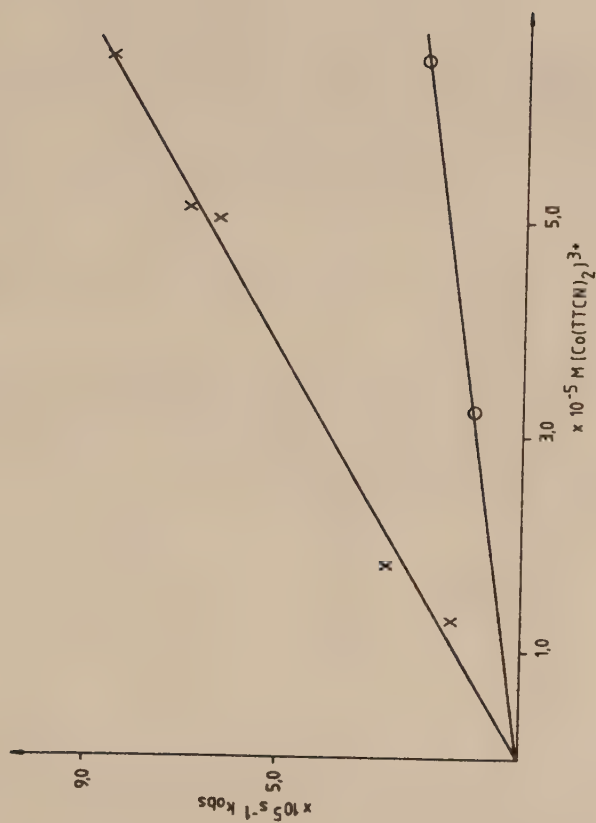


Abbildung 76

Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung k_{obs} von der $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ -Konzentration bei der Reaktion mit CO_3^{2-} (x) und CH_3OH (o)

Die Daten stehen mit dem Geschwindigkeitsgesetz

$$-d[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}/dt = k \cdot [\text{Red}] \cdot [\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$$

in Einklang, und es ergeben sich die Geschwindigkeitskonstanten
2. Ordnung

$$k = 1,3 \cdot 10^{10} \text{ [M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (\text{Reaktion a})$$

$$k = 3,2 \cdot 10^9 \text{ [M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (\text{Reaktion b})$$

4.4.4 Reaktionen von $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ unter reduktiven Bedingungen

Wird der Komplex $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ unter identischen Bedingungen wie $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ pulsradiolytisch untersucht (siehe Abschnitt 4.4.3), so erhält man für die Abnahme der $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ -Konzentration folgende Meßergebnisse:

Reaktion mit:	$\text{CO}_2^{\cdot -}$	$\cdot \text{CH}_2\text{OH}$
$[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$	k_{obs}	k_{obs}
$\cdot 10^{-4} \text{ [M]}$	$\cdot 10^3 \text{ [s}^{-1}]$	$\cdot 10^3 \text{ [s}^{-1}]$
1,0	4,9	
2,9		-

Während mit $\cdot \text{CH}_2\text{OH}$ keine Reduktion des $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ beobachtet werden kann, ergibt sich unter Voraussetzung des gleichen Geschwindigkeitsgesetzes wie bei der $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ -Reduktion für die Reaktion:



eine Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung von:

$$k = 4,9 \cdot 10^7 \text{ [M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$$

Aufgrund des wesentlich niedrigeren Redoxpotentials des Systems $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+/2+}$ ($-0,41 \text{ V}$ vs. NHE) ist die Reduktion des $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ mit $\text{CO}_2^{\cdot-}$ wesentlich langsamer als die des TTCN-Komplexes.

5 Zusammenfassung und Vergleich mit anderen Cyclononan-Liganden

In diesem Kapitel soll einer vergleichende Betrachtung der Ergebnisse und eine Gegenüberstellung mit Komplexen anderer Cyclononan-Liganden erfolgen.

Ein auffallendes Merkmal der TTCN-Verbindungen geht aus den *elektrochemischen Untersuchungen* hervor.

Die Tabelle 5.1 gibt die Normalpotentiale der Cyclononan-Komplexe wieder:

Tabelle 5.1

Komplex	L ₁	TTCN	TACN	TASN	Me ₃ TACN	Lit.
[FeL ₂] ^{3+/2+}		+1,38	+0,13			<i>x</i> [31]
[FeLL'] ^{3+/2+}		+1,73				<i>x</i>
[CoL ₂] ^{3+/2+}		+0,42	-0,41	-0,08		<i>x</i> [10,31]
[CoLL'] ^{3+/2+}			+0,01	-0,20		<i>x</i> [10]
[CoL ₂] ^{2+/+}		-0,48				<i>x</i>
[CoLL'] ^{2+/+}		-1,15				<i>x</i>
[NiL ₂] ^{3+/2+}		+1,37	+0,95			<i>x</i> [31]
[RuL ₂] ^{3+/2+}		+1,78	+0,37			<i>x</i> [131]
[PdL ₂] ^{3+/2+}		+0,98	+0,37			<i>x</i> [137]
[MoL(CO) ₃] ^{6+/6}		+0,49			+0,08	<i>x</i> [44]
[MoL(CO) ₃] ^{6+→2+}		+0,35			+0,22	<i>x</i> [44]

Alle Potentialwerte sind in V vs. NHE angegeben und gegebenenfalls nach Gagné (44) umgerechnet worden (*x* = diese Arbeit).

Systematische Untersuchungen über die Wirkung der Koordination von Thioether- im Vergleich mit anderen Donoratomen auf die Normalpotentiale von Metallionen sind wegen der Schwierigkeiten bei der Darstellung isostruktureller Komplexe selten (11). Bei Verwendung dreizähliger Cyclononan-Liganden kann dieses Pro-

blem gelöst werden, weil der makrocyclische Effekt die Bildung stabiler Verbindungen ermöglicht.

Aus Tabelle 5.1 geht hervor, daß die Koordination von Thioether-Donoratomen eine wesentliche Stabilisierung niedriger Oxidationsstufen mit sich bringt. Beispielsweise ist die ungewöhnliche Oxidationsstufe Co(I) in den Komplexen $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^+$ und $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^+$ zu realisieren. Auch die Darstellung von $[\text{Pd}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ ist auf die Destabilisierung von Pd(IV) zurückzuführen (Kapitel 3.8.2). Eine semiquantitative Betrachtung der Redoxpotentiale in Abhängigkeit von der Anzahl der koordinierten Schwefelatome in Verbindungen des Typs $[\text{CoS}_n\text{N}_{6-n}]$ ($0 < n < 6$) wurde bereits in Kapitel 3.6.4 diskutiert. Die Differenzen der Redoxpotentiale von Koordinationsverbindungen des TTCN und seines Aminanalogon TACN sind in Tabelle 5.2 zusammengefaßt.

Tabelle 5.2

Komplex	$\Delta E_{(\text{TTCN}-\text{TACN})}$ [V]	Energie [kcal·mol ⁻¹]	Anzahl der d-Elektronen
$[\text{FeL}_2]^{3+/2+}$	1,25	28,8	5/6
$[\text{RuL}_2]^{3+/2+}$	1,41	32,5	5/6
$[\text{CoL}_2]^{3+/2+}$	0,83	19,1	6/7
$[\text{CoL}_2]^{3+/+}$	1,34*	30,9	7/8
$[\text{NiL}_2]^{3+/2+}$	0,42	9,7	7/8
$[\text{PdL}_2]^{3+/2+}$	0,67	15,5	7/8
$[\text{MoL}(\text{CO})_2]^{4+/3+}$	0,41	9,5	5/6

* berechnet unter der Annahme, daß $E^0(\text{Co}(\text{TACN})_2)^{3+/+} = E^0(\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})^{3+/+}) + \Delta E(\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})^{3+/+}/\text{Co}(\text{TTCN})_2^{3+/+})$

Die enorme Stabilisierung der niedrigen Oxidationsstufen läßt sich durch die unterschiedlichen Bindungseigenschaften des TTCN und des TACN erklären. Während das Amin ein reiner σ -Donorligand ist, wird beim Thioether zusätzlich eine π -Rückbindung über die energetisch günstigen, unbesetzten 3d-Orbitale des Schwefels ermöglicht. Diese π -Acidität bewirkt eine teilweise Delokalisierung der Elektronendichte vom Metallzentrum auf die Liganden, was

zur Destabilisierung hoher Oxidationsstufen führt. Die über den Schwefel koordinierte Sulfoxidgruppe im Komplex $[\text{Fe}(\text{TTCN})\text{L}_1]^{3+}$ verursacht eine weitere Erhöhung des Redoxpotentials $\text{Fe}^{3+/2+}$ und zeigt damit, daß L_1 ein stärkerer π -Säureligand als TTCN ist.

Eine weitere Methode zur Untersuchung der Komplexbindungseigenschaften des TTCN ist die *NMR-Spektroskopie*.

Die Einordnung der ^{59}Co -NMR-Signale der Kobalt-Verbindungen $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{3+}$ und $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ in bereits bekannte Daten erfolgte in Kapitel 3.6.4. Es konnte ein Zusammenhang zwischen der chemischen Verschiebung und der Energie des Elektronenübergangs $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$ nachgewiesen werden. Es wird deutlich, daß der Orbital-Reduktions-Faktor und der Abstand der 3d-Elektronen vom Kobalt-Kern eine wesentliche Rolle spielt und davon unabhängig ist, ob Thioether- oder Thiolat-Schwefelliganden koordiniert werden. Man erkennt die Mittelstellung des gemischten Komplexes $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{3+}$, was darauf hinweist, daß beide Liganden sich gegenseitig kaum beeinflussen und die Bindungseffekte sich addieren.

In den 80 MHz ^1H -NMR-Spektren der TTCN-Verbindungen tritt lediglich ein verbreitertes Signal der Methylenprotonen des Liganden auf. Tabelle 5.3 zeigt die chemischen Verschiebungen einiger Komplexe bezgl. TMS-Standard.

Tabelle 5.3

Verbindung	δ [ppm]		
TTCN	3,10	2,72	TACN [109]
$[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{2+}$	3,01	3,3	$[\text{Fe}(\text{TACN})_2]^{2+}$ [113]
$[\text{Ru}(\text{TTCN})_2]^{2+}$	2,90		
$[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{2+}$	3,70	$\approx 3,0b$	$[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{2+}$
$[\text{Cu}(\text{TTCN})]_n^{+n}$	2,82		
$[\text{Ag}(\text{TTCN})_2]^+$	2,95		
$[\text{Zn}(\text{TTCN})_2]^{2+}$	3,08		
$[\text{Cd}(\text{TTCN})_2]^{2+}$	3,06		
$[\text{Mo}(\text{TTCN})(\text{CO})_3]$	2,65	2,8	$[\text{Mo}(\text{Me}_3\text{TACN})(\text{CO})_3]$ [42]
$[\text{W}(\text{TTCN})(\text{CO})_3]$	2,72	2,8	$[\text{W}(\text{Me}_3\text{TACN})(\text{CO})_3]$ [42]

Während die Koordination der Aminliganden eine Abnahme der Abschirmung der Methylenprotonen durch die σ -Bindung des Stickstoffs zum Metallzentrum bewirkt, beobachtet man beim TTCN den gegenteiligen Effekt. Es kommt im Vergleich zum ungebundenen TTCN zu einer Hochfeldverschiebung der NMR-Signale, was ein weiteres Zeichen der Metall-Schwefel-Rückbindung ist [38]. Lediglich beim $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ verursacht die hohe Ladung des Kations eine Schwächung dieser Bindungsart, und es tritt eine Tieffeldverschiebung auf.

Mit der besseren Auflösung eines 400 MHz Spektrometers läßt sich die komplizierte Struktur der ^1H -NMR-Signale erkennen. Durch die Koordination des TTCN befinden sich die axial und equatorial zur Ringebene stehenden Protonen in unterschiedlichen magnetischen Umgebungen, was in unterschiedlichen chemischen Verschiebungen und einem komplexen Aufspaltungsbild zum Ausdruck kommt. Die Differenz dieser chemischen Verschiebungen ist aufgrund der Größe und der damit zusammenhängenden abschirmenden Wirkung der Thioetheratome im Vergleich zu TACN-Komplexen wesentlich kleiner. Die 400 MHz ^1H -NMR-Spektren und die ^{13}C -NMR-Spektren konnten weiterhin zur Strukturaufklärung der Verbindungen $[\text{Fe}(\text{TTCN})\text{L}_1]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2/\text{Fe}(\text{TTCN})\text{L}_1]^{4+}$ und $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{2+}$ ausgenutzt werden (Kapitel 3.5.1.2 und 3.6.3).

Die Interpretation von *Elektronenanregungsspektren* ermöglicht neben Hinweisen auf die Struktur der Verbindungen auch die Berechnung der Ligandenfeldparameter $10Dq$ und B nach der Kristallfeldtheorie. Die Tabelle 5.4 faßt die Ergebnisse zusammen und zeigt einen Vergleich mit Komplexen anderer Cyclononan-Liganden.

Tabelle 5.4 $10Dq(B)$ in $[kK]$

Verbindung	TTCN	TACN	TASN
$[VLCl_3]$	13,9(0,42)	15,3(0,45)*	
$[CrL(OSO_2CF_3)_3]$	15,8(0,51)	19,1	
$[CrL_2]^{3+}$	14,6(0,49)	22,7(0,62)	
$[FeL_2]^{2+}$	20,7(0,39)	18,9(0,58)	
$[FeLL_1]^{2+}$	22,8(0,33)		
$[RuL_2]^{2+}$	30,5(0,30)		
$[RuL(DMSO)_2Cl]^+$	28,0(0,38)		
$[CoLCl_3]$	17,7(0,37)	18,4(0,43)	
$[NiL_2]^{2+}$	12,8(0,68)	12,5(0,85)	11,6

* $L = Me_3TACN$

Der Racah-Parameter B ist bei den TTCN- kleiner als bei vergleichbaren TACN-Verbindungen. Dies entspricht der Stellung der Thioether in der nephelauxetischen Reihe und spiegelt die höhere Kovalenz der M-S- im Vergleich zur M-N-Bindung wider. Besonders deutlich wird dieser Unterschied bei den Bis-Komplexen. Stellt man die Ligandenfeldstärke $10Dq$ der Komplexe des TTCN und des TACN einander gegenüber, so erkennt man, daß bei den "frühen" Übergangsmetallen V(III) und Cr(III) die Reihenfolge

$$TTCN < TACN$$

gilt. Bei Verbindungen der Metallzentren Fe(II), Co(III), Co(II) und Ni(II) sind die $10Dq$ -Werte etwa gleich, oder es kommt sogar zur Umkehrung. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang auch, daß $[Co(TTCN)_2]^{2+}$ eine low-spin-Elektronenkonfiguration

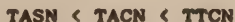
besitzt, während $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ als high-spin- d^7 -Verbindung auftritt. Es ergibt sich also für diese Metallkomplexe:



Die Umkehrung der Bindungsstärke des TTCN im Verhältnis zum TACN kann nach der MO-Theorie durch die π -Bindungseigenschaften des Thioethers erklärt werden. Die leeren d-Orbitale des Schwefels ermöglichen die Akzeptorwirkung des TTCN, wodurch es zu einer Vergrößerung der 10Dq-Werte kommt. Bei den hochgeladenen Kationen V(III) und Cr(III) als d^2 - bzw. d^3 -Systeme kann dieser Stabilisierungseffekt wegen der geringeren Rückbindungsfähigkeit der Metallzentren nicht ausgenutzt werden.

Auch mit der Pearsonschen Säure-Base-Theorie stehen die Untersuchungen der TTCN-Komplexchemie im wesentlichen in Einklang. Während die weiche Base TTCN mit weichen Metallzentren (etwa Cu^I , Ag^I , Pd^{II} , Ni^{III}) stabile Verbindungen bildet, ist die Darstellung von TTCN-Komplexen der harten Säuren V^{III} und Cr^{III} schwierig.

Aus den 10Dq-Werten in Tabelle 5.4 geht weiterhin hervor, daß die größere π -Akzeptorfähigkeit des Liganden L_1 zu einer Erhöhung der Ligandenfeldaufspaltungsenergie im $[\text{Fe}(\text{TTCN})\text{L}_1]^{3+}$ führt. In Übereinstimmung hiermit nimmt die Kovalenz der Fe-S(O)-Bindung zu (kleinerer B-Wert). Ein Vergleich der 10Dq-Daten der Nickel(II)-Verbindungen $[\text{Ni}(\text{TTCN})_2]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ und $[\text{Ni}(\text{TASN})_2]^{3+}$ ergibt folgende Reihenfolge:



Dies macht deutlich, daß die große Stabilität der TTCN-Komplexe nicht allein auf der Thioetherkoordination beruht, sondern daß auch sterische Effekte eine Rolle spielen müssen. Zum gleichen Ergebnis kommt man, wenn man die TTCN-Verbindungen mit anderen in der Literatur beschriebenen Thioetherkomplexen vergleicht. So wurden Thioether bisher im allgemeinen als schwache Liganden charakterisiert ⁽¹⁾. Das trifft für TTCN nur im Falle der "frühen" Übergangsmetalle zu, während Komplexe mit anderen Metallzentren überaus stabil sind.

stehenden Verbindung hängt stark von der Härte der im Reaktionsgemisch befindlichen Partner ab. Ist bei einer 1:1-Umsetzung ein weiches Anion (etwa Jodid) vorhanden, so wird die tetraedrische Koordinationskugel damit komplettiert. Liegen demgegenüber harte Ionen vor (etwa ClO_4^- , NO_3^- , BF_4^-), so kommt es zur Ausbildung von Oligomeren. Vom $[\text{Ag}_3(\text{TTCN})_3](\text{ClO}_4)_3$ konnte eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden. Es zeigt sich, daß jeweils ein Schwefelatom des TTCN als Brücke zwischen zwei Silberatomen dient, was zu einem verzerrten, aber ebenen Ag_3S_3 -Ring führt. TTCN tritt also unter Erhalt der Konformation als vierzähliger Ligand auf. Bei einer 2:1-Umsetzung entstehen in Anwesenheit harter Gegenionen die $[\text{M}(\text{TTCN})_2]^+$ -Komplexe. Im Falle des $[\text{Ag}(\text{TTCN})_2]^+$ liegt dabei ein verzerrt oktaedrischer AgS_4 -Polyeder vor (Kapitel 3.9 und 3.10). Bislang konnten nur zwei Verbindungen isoliert werden, in denen die endo-Konformation des TTCN aufgehoben wird. Bei der Reaktion von TTCN mit dem Cu(I)-Komplex $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ im Verhältnis 1:2 entsteht $[\text{Cu}_2(\text{TTCN})_3]^{2+}$, in dem das verbrückende, zweizählige koordinierte TTCN eine andere Konformation besitzt ^[171a]. Auch im $[\text{Pt}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ ist ein Thioether-Schwefelatom mit einem Abstand von 4,1 Å zum Metallzentrum nicht koordiniert. ^[143]

Diese strukturanalytischen Untersuchungen zeigen, daß die Ringgröße und das Bestreben des TTCN, seine endo-Konformation beizubehalten, einen wesentlichen Beitrag zur Stabilität der Komplexe liefert.

Weitere interessante Effekte der TTCN-Koordination konnten mit Hilfe der **Mößbauer- und EPR-Spektroskopie** aufgeklärt werden. Aus den Untersuchungen an $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ geht hervor, daß dieser Komplex im Gegensatz zu $[\text{Fe}(\text{TACN})_2]^{2+}$ zu einem der wenigen t_{2g} -Verbindungen gehört, die bei 300 K eine statische Jahn-Teller-Verzerrung aufweisen ($E(d_{xy}) - E(d_{x^2-y^2}) \approx 700 \text{ cm}^{-1}$). Dies ist darauf zurückzuführen, daß die t_{2g} -Orbitale durch die Koordination der TTCN-Thioether als σ -Donoren mit π -Akzeptorfähigkeit zu bindenden Orbitalen werden (Kapitel 3.5.1.1). Die EPR-Messungen der Verbindungen $[\text{M}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) be-

stätigen die Ergebnisse anderer physikochemischer Methoden (Kapitel 3.6.2, 3.7, 3.9.1).

Unter Anwendung der *stopped-flow*-, *NMR-Linienverbreiterungs*- und *Pulsradiolyse-Technik* wurden outer-sphere-Reaktionen des $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+/2+}$, $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{3+/2+}$ und $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+/2+}$ kinetisch verfolgt (Kapitel 4). Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.5 zusammengefaßt.

Tabelle 5.5

Reaktion	k [M ⁻¹ ·s ⁻¹]	I [M]
$[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}/[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{2+}$	$1,6 \cdot 10^5$	0,2
$[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}/[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{2+}$	$1,8 \cdot 10^6$	≈0,02
$[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}/[\text{Co}(\text{phen})_2]^{2+}$	$1,3 \cdot 10^3$	0,2
$[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}/[\text{Fe}(\text{TACN})_2]^{2+}$	$3,3 \cdot 10^6$	≈0,05
$[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{3+}/[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{2+}$	$2,3 \cdot 10^4$	0,2
$[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{3+}/[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$1,3 \cdot 10^4$	0,15
$\text{Br}_2^-/[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}$	$1,1 \cdot 10^{10}$	≈0,01
$\text{Br}_2^-/[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$	$3,3 \cdot 10^9$	≈0,01
$[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}/\text{CO}_2^-$	$1,3 \cdot 10^{10}$	≈0,01
$[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}/\text{CO}_2^-$	$4,9 \cdot 10^7$	≈0,01
$[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+}/\cdot\text{CH}_2\text{OH}$	$3,2 \cdot 10^9$	≈0,01
$[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}/\cdot\text{CH}_2\text{OH}$	sehr langsam	≈0,01

Mit der *Marcus-Hush*- und der *Marcus-Sutin-Theorie* konnten die Austauschgeschwindigkeitskonstanten der Systeme

$$[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+/2+} \quad (k = 3 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^7 \text{ [M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}])$$

$$[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{3+/2+} \quad (k = 10^3 - 10^4 \text{ [M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}])$$

$$[\text{Fe}(\text{TACN})_2]^{3+/2+} \quad (k = 4,6 \cdot 10^3 \text{ [M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}])$$

berechnet werden. Ein Vergleich mit dem experimentellen Wert im Falle des $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+/2+}$ zeigt eine gute Übereinstimmung. Die folgende Tabelle 5.6 stellt die Austauschgeschwindigkeitskonstanten der Systeme $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+/2+}$, $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{3+/2+}$ und $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+/2+}$ einander gegenüber.

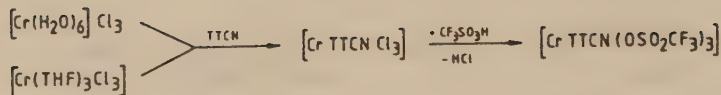
Tabelle 5.6

System	k_{11} [$M^{-1} \cdot s^{-1}$]
$[Co(TTCN)_2]^{3+/2+}$	$1,6 \cdot 10^5$
$[Co(TTCN)(TACN)]^{3+/2+}$	$10^4 - 10^4$
$[Co(TACN)_2]^{3+/2+}$	$2,7 \cdot 10^{-1}$

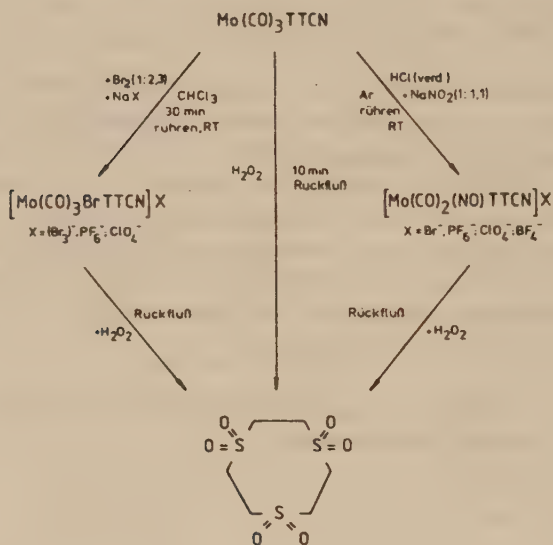
$T = 298 \text{ K} \quad / \quad I = 0,2 \text{ M}$

Auffällig ist, daß $[Co(TTCN)(TACN)]^{3+/2+}$ keine Mittelstellung einnimmt. Vermutlich spielt der größere trans-Einfluß der Thioether- gegenüber den Aminliganden dabei eine Rolle. Die Austauschgeschwindigkeitskonstante des $[Co(TTCN)_2]^{3+/2+}$ ist die größte, die bisher für ein $Co(III/II)$ -System beschrieben worden ist. Die Erhöhung um etwa sechs Zehnerpotenzen (!) gegenüber der analogen TACN-Verbindung ist auf die sehr kleine inner-sphere-Reorganisationsenergie und auf die größere Kovalenz der Metall-Ligand-Bindungen zurückzuführen.

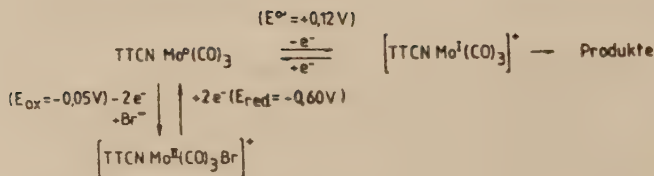
In den folgenden Schemata sind einige der wichtigsten Reaktionen des TTCN zusammengefaßt:



Scheme 1

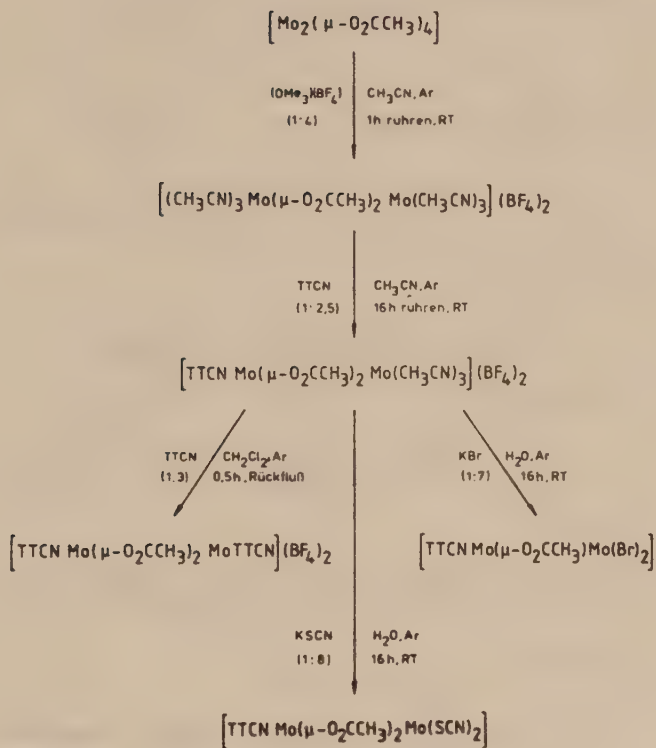


Scheme 2

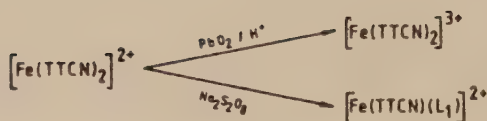


V vs. Fc^+/Fc

Scheme 3

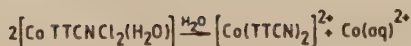


Scheme 4



L₁: 1-Sulfoxid-4,7-dithiacyclononan

Schema 5



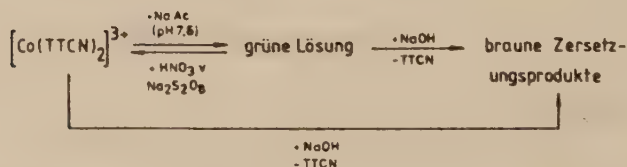
Schema 6a



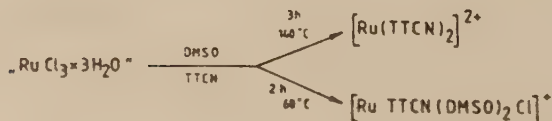
Schema 6b



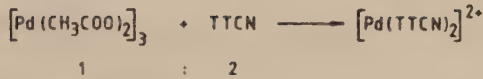
Schema 6c



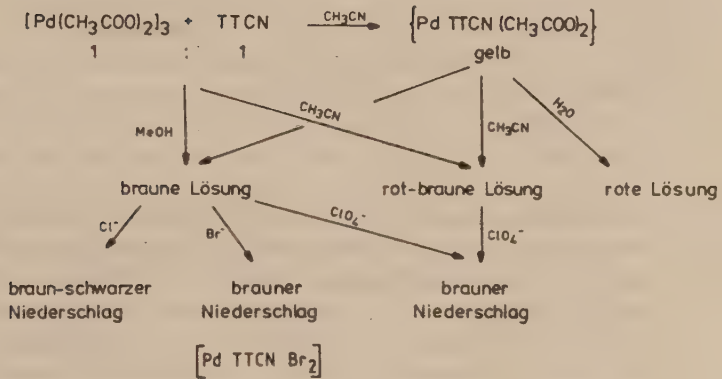
Schema 6d



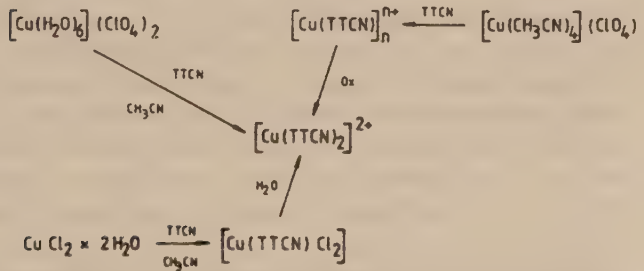
Schema 7



Scheme 8a

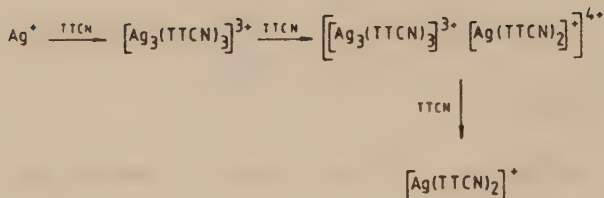


Scheme 8b



Ox : Br₂, H₂O₂, NO

Scheme 9



Schema 10

Ein Vergleich mit der Reaktivität entsprechender TACN-Verbindungen zeigt in einigen Fällen eine erstaunliche Reaktionsträgheit der TTCN-Komplexe (zum Beispiel $[\text{Mo}(\text{TTCN})(\text{CO})_3]$ ^(41,42) und $[\text{Re}(\text{TTCN})(\text{CO})_3]^+$ ⁽⁵⁶⁾). Insbesondere die Darstellung mehrkerniger Verbindungen mit TTCN-Liganden ist schwierig und gelang erst bei Vorgabe der verbrückten Metalleinheit $\{\text{Mo}_2(\mu\text{-Ac})_2\}$. Andererseits sind Reaktionen möglich, die mit TACN-Verbindungen wegen der Natur des Liganden nicht zu realisieren sind und auf TTCN-spezifischen Eigenschaften beruhen (z. B. $[\text{Fe}(\text{TTCN})\text{L}_1]^{2+}$, $[\text{M}_3(\text{TTCN})_3]^{3+}$ (mit $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$) und $[\text{Pd}(\text{TTCN})(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]$). Mit dem Liganden TTCN gelingt es ebenfalls, bioanorganisch relevante Verbindungen darzustellen. In diesem Sinne kann auf die Komplexe mit Molybdän (Mo-Enzyme), Kupfer (Blaue Kupfer-Proteine) und Zink, Cadmium und Blei (Metallothionein) hingewiesen werden.

Abschließend sei bemerkt, daß die rasante Entwicklung auf dem Gebiet der Thioetherchemie in den letzten Jahren bei weitem nicht abgeschlossen ist und wohl auch technische Anwendungen ermöglichen wird.

6 Experimenteller Teil

6.1 Darstellung der Liganden

6.1.1 1,4,7-Trithiacyclononan

Bis(tetramethylammonium)-3-thia-1,5-pentandithiolat

In einem 500 mL-Kolben werden 73 mL (0,16 mol) einer 25 %igen methanolischen Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid mit Argon sauerstofffrei gespült. Hierzu gibt man 11,5 mL (0,079 mol) ebenfalls entgastetes Bis(2-mercaptoethyl)-sulfid (tech. / 90 %) und rührt bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre mehrere Stunden. Anschließend wird im Hochvakuum das Lösungsmittel Methanol abkondensiert und das auskristallisierende weiße Salz bei 60°C getrocknet. Das Produkt sollte bei 4°C unter Schutzgas aufbewahrt werden.

Trisacetonitril-molybdän-tricarbonyl

250 mL molekularsiebgetrocknetes Acetonitril werden in einem 500 mL-Zweihalskolben mit Argon gespült und anschließend mit 22 g (0,083 mol) Molybdänhexacarbonyl versetzt. Das Gemisch wird so lange im Rückfluß erhitzt, bis die Farbe der Lösung braungelb geworden ist und bei Raumtemperatur kein Molybdänhexacarbonyl mehr ausfällt.

3-Thia-1,5-pentandithiolato-molybdän(0)-tricarbonyl

Die Reaktionslösung des zweiten Syntheseschrittes wird unter Argon in den sorgfältig mit Argon gespülten Kolben mit Bis(tetramethylammonium)-3-thia-1,5-pentandithiolat gefüllt. Dieses Reaktionsgemisch rührt man im Argonstrom etwa 6 h bei Raumtemperatur, wobei ein hellgelber, flockiger Niederschlag des Tricarbonyl-Komplexes ausfällt. Die Verbindung ist extrem luftempfindlich und wird deshalb ohne Aufarbeitung sofort weiter verwendet.

1,4,7-Trithiacyclononan-molybdän(0)-tricarboxyl

6,9 mL (0,08 mol) 1,2-Dibromethan werden in 30 mL Acetonitril mit Argon entgast. Diese Lösung gibt man im Argon-Gegenstrom zum Reaktionsgemisch der dritten Synthesestufe und rührt bei Raumtemperatur mehrere Stunden. Das blaß- bis braungelbe Produkt kann an der Luft abgesaugt werden und wird sechsmal mit ca. 50 mL Methanol und zweimal mit Ether gründlich gewaschen und an der Luft trockengesaugt.

mittlere Ausbeute: 20 g (70 % bzgl. $\text{Mo}(\text{CO})_6$)

Elementaranalyse:	% C	% S	% H
gefunden:	30,0/30,0	26,5/26,7	3,7/3,8
berechnet:	30,00	26,70	3,36

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: 80 MHz

Signal	δ [ppm]	Zuordnung	LM
Singulett	2,65	Ring- CH_2	DMSO-d_6

Cyclische Voltammogramme:

Meßbedingungen: OC1

$E'' = +0,09$ V vs. Fc^+/Fc (quasireversibler Übergang)

Meßbedingungen: OA1

$E'' = +0,12$ V vs. Fc^+/Fc (quasireversibler Übergang)

1,4,7-Trithiacyclononan

150 mL getrocknetes und mit Argon entgastes DMSO werden zu 18,0 g (0,06 mol) Bis(tetramethylammonium)-3-thia-1,5-pentandithiolat, das entsprechend dem ersten Syntheseschritt dargestellt wird, gegeben. Zu dieser Lösung fügt man 20 g (0,055 mol) $[\text{Mo}(\text{TTCN})(\text{CO})_3]$ hinzu und rührt bei Raumtemperatur unter Schutzgas vier Tage lang. Der ausfallende gelbe Feststoff (3-Thia-1,5-pentandithiolato-molybdän(0)-tricarboxyl) wird anschließend unter Argon abgesaugt und möglichst schnell mit einer Lösung von 5,2 mL (0,06 mol) 1,2-Dibromethan in 50 mL Acetonitril versetzt. Dabei entsteht wieder $[\text{Mo}(\text{TTCN})(\text{CO})_3]$, das entsprechend dem vierten Syntheseschritt aufgearbeitet und wieder

verwendet werden kann (Ausbeute ca. 13 g = 65 % d. Th.). Das braune DMSO-Filtrat wird an der Luft fünfmal mit 80 mL Ether ausgeschüttelt. Den vereinigten Etherextrakten wird im Wasserstrahlpumpenvakuum das Lösungsmittel entzogen. Es bleiben wenige mL einer braunen Flüssigkeit zurück, die portionsweise mit etwa 250 mL Wasser versetzt wird. Dabei fällt TTCN (teilweise kolloid) aus, das an der Luft abgesaugt wird. Zur Reinigung kann TTCN aus Methanol umkristallisiert oder im Vakuum sublimiert werden.

Ausbeute: 4,0 g (40 % bzgl. $[\text{Mo}(\text{TTCN})(\text{CO})_3]$)

Elementaranalyse:	% C	% S	% H
gefunden:	39,9/39,9	52,8/52,7	6,9/7,0
berechnet:	39,96	53,33	6,71

^1H -NMR-Spektren: 60 MHz

Signal	δ [ppm]	Zuordnung	LM
Singulett	3,12	Ring- CH_2	CDCl_3
Singulett	3,10	Ring- CH_2	CCl_4
Singulett	3,07	Ring- CH_2	DMSO-d^6

Cyclisches Voltammogramm:

Meßbedingungen: OA1

$E_{p,ox} = -0,99 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$ (irreversible Oxidation)

6.1.2 1,4,7-Triazacyclononan

Dieser Ligand wird entsprechend den in der Literatur beschriebenen Verfahren ^(224,225) dargestellt.

6.1.3 1,4,7-Trisulfoncyclononan

a) 0,18 g (1 mmol) TTCN werden in 30 mL 30 %iger Wasserstoffperoxidlösung suspendiert und 10 min zum Sieden erhitzt.

Dabei löst sich der Feststoff vollständig auf. Beim Abkühlen fällt ein weißer kristalliner Niederschlag aus, der in sämtlichen gängigen Lösungsmitteln unlöslich ist.

b) Erhitzt man 0,5 mmol $[\text{Mo}(\text{TTCN})(\text{CO})_3]$, $[\text{Mo}(\text{TTCN})(\text{CO})_3\text{Br}]\text{X}$ oder $[\text{Re}(\text{TTCN})(\text{CO})_3]\text{X}$ in 30 mL 30 %iger Wasserstoffperoxidlösung 10 min zum Rückfluß, so entsteht jeweils eine klare Lösung, aus der beim Abkühlen ein weißer Feststoff ausfällt.

Elementaranalyse:	% C	% S	% H
gefunden:	26,29	34,10	4,39
berechnet:	26,08	34,81	4,38

Massenspektrum:

m/e	Fragment	Bemerkung
92	$[\text{SO}_2(\text{CH}_2)_2]^+$	Basispeak

6.2 Variationen bei der Darstellung von TTCN

6.2.1 Variation des Metalls

Cr(CO)₆

1,5 g (7 mmol) Cr(CO)₆ werden in 50 mL mit Argon entgastem und getrocknetem Acetonitril 3 h zum Sieden erhitzt. Dabei entsteht eine gelbe Lösung von Trisacetonitril-chrom-tricarbonyl, die unter Argon zu 2,1 g (7 mmol) Bis(tetramethylammonium)-3-thia-1,5-pentandithiolat gegeben wird. Das Gemisch wird unter Argon 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 0,6 mL (7 mmol) 1,2-Dibromethan fällt nur sehr wenig [Cr(TTCN)-(CO)₃] aus, das unter Argon abgenutscht und mit Ether gewaschen wird.

Ausbeute ca. 30 mg (1 % d. Th.)

5.2.1.2 *W(CO)₆*

2,0 g (5,7 mmol) W(CO)₆ werden in 60 mL mit Argon entgastem und getrocknetem Acetonitril 10 h zum Sieden erhitzt. Es entsteht eine braungelbe Lösung von Trisacetonitril-wolfram-tricarbonyl, die unter Argon zu 1,7 g (5,7 mmol) Bis(tetramethylammonium)-3-thia-1,5-pentandithiolat gegeben wird. Nach der Zugabe bildet sich sofort ein hellgelber, voluminöser Niederschlag, der äußerst luftempfindlich ist. Das Reaktionsgemisch rührt man 4 h bei Raumtemperatur und gibt anschließend 1 g (5,3 mmol) 1,2-Dibromethan, gelöst in 20 mL trockenem und entgastem Acetonitril, hinzu. Innerhalb einer Stunde bildet sich aus der gelben Substanz ein hellbrauner Feststoff, der an der Luft abgesaugt und mehrmals mit Methanol und Ether gewaschen wird.

Ausbeute: 1,7 g (67 % bzgl. W(CO)₆)

Elementaranalyse:	% C	% S	% H
gefunden:	25,9/25,8	22,6/22,2	3,4/3,4
berechnet:	24,12	21,46	2,7

¹ H-NMR-Spektrum:	60 MHz		
Signal	6 [ppm]	Zuordnung	LM
Singulett	2,72	Ring-CH ₂	DMSO-d ⁶

6.2.2 Variation der organischen Reagenzien

Bis(tetramethylammonium)-3-oxa-1,5-pentandithiolat

0,02 mol Trisacetonitril-molybdän-tricarbonyl in 50 mL Acetonitril werden unter Argon zu 5,7 g (0,02 mol) Bis(tetramethylammonium)-3-oxa-1,5-pentandithiolat gegeben. Bei dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur entsteht ein hellgelber voluminöser Feststoff (analog dem 3-Thia-1,5-pentandithiolato-molybdän(0)-tricarbonyl). Fügt man allerdings 3,7 g 1,2-Dibromethan hinzu, wird nur eine Zersetzung beobachtet.

1,3-Dibrompropan

Die Darstellung des 3-Thia-1,5-pentandithiolato-molybdän(0)-tricarbonyl erfolgt wie oben beschrieben. Statt 1,2-Dibromethan wird 1,3-Dibrompropan verwendet (4,04 g / 0,02 mol). Es fällt bei vierstündigem Rühren unter Argonatmosphäre eine hellbraune Substanz aus, die an der Luft abgesaugt und mehrmals mit Methanol und Ether gewaschen wird.

Ausbeute: 3,7 g (50 % d. Th.)

Elementaranalyse:	% C	% S	% H
gefunden:	32,49	26,70	4,64
berechnet:	32,08	25,70	3,77

6.3 Darstellung der Komplexe

6.3.1 $[V(TTCN)Cl_3]$

$[V(THF)_2Cl_3]$ (20)

In 40 mL mit Argon entgastem und über Molekularsieb getrocknetem Tetrahydrofuran gibt man 2,0 g (12,7 mmol) Vanadiumtrichlorid. Nach 20 h Erhitzen im Rückfluß unter Schutzgasatmosphäre wird die Lösung im Eisbad gekühlt. Dabei fällt ein heller rot-violetter Feststoff aus, der sorgfältig unter Argon abgesaugt und mit entgastem Ether gewaschen wird.

$[V(TTCN)Cl_3]$

0,24 g (0,64 mmol) $[V(THF)_2Cl_3]$ werden unter Argon abgewogen und in 10 mL mit Argon entgastem Dioxan oder Acetonitril gelöst. Im Falle von Dioxan entsteht eine rote, mit Acetonitril eine grüne Lösung, aus der nach Zugabe einer entgasten Lösung von 0,12 g (0,66 mmol) TTCN in Dioxan (bzw. Acetonitril) ein violetter Feststoff ausfällt, der an der Luft abgesaugt, mit Ethanol und Ether gewaschen und getrocknet wird.

Elementaranalyse:	% C	% S	% H	% Cl
gefunden:	21,38	26,63	3,64	27,55
berechnet:	21,34	28,49	3,58	31,50

UV/VIS-Spektrum:

Angaben:	Wellenlänge [nm] < ϵ [$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]
LM	Banden
Acetonitril	322 (sh) / 351 <1860> / 544 <204> / 770 <82>
Reflexion/KBr	540 / 770

magnetische Messung:

$$\mu_{eff} = 3,05 \text{ B.M. (103 K)} / \mu_{eff} = 3,42 \text{ B.M. (293 K)}$$

6.3.2 $[Cr(TTCN)Cl_3]$

a) 0,13 g (0,5 mmol) $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ werden in 20 mL Acetonitril gelöst und mit 0,1 g (0,55 mmol) TTCN versetzt. Das Gemisch wird 14 h bei Raumtemperatur gerührt; dabei fällt langsam ein blau-violetter Feststoff aus.

b) 0,2 g (0,53 mmol) $[Cr(THF)_3Cl_3]$ ^[26] werden zusammen mit 0,1 g (0,55 mmol) TTCN in 20 mL Dioxan an der Luft gerührt. Nach 30 min Erhitzen auf 50°C fällt ein blau-violetter Niederschlag aus, der an der Luft abgenutscht und mit Ethanol und Ether gewaschen wird.

Elementaranalyse:	% C	% S	% H	% Cl
gefunden:	21,55	26,26	3,60	30,49
berechnet:	21,28	28,40	3,57	31,40

UV/VIS-Spektrum:

Angaben:	Wellenlänge [nm]
	Banden
Reflexion/KBr	778 (sh) / 734 (sh) / 690 / 516 (sh) / 493

magnetische Messung:

$$\mu_{eff} = 4,13 \text{ B.M. (T = 293 K)}$$

6.3.3 $[Cr(TTCN)(OSO_2CF_3)_2]$

0,3 g (0,89 mmol) $[Cr(TTCN)Cl_3]$ werden in 2 mL (23 mmol) Trifluormethansulfonsäure bei Raumtemperatur so lange gerührt, bis eine dunkelblaue Lösung entsteht. Durch Zugabe von 20 mL Ether kann dann ein blaugrüner Feststoff ausgefällt werden, der an der Luft abgesaugt und mit Ether gewaschen wird. Die Substanz ist hygroskopisch und wird daher im Hochvakuum getrocknet.

Elementaranalyse:	% C	% S	% H
gefunden:	15,76	28,45	1,97
berechnet:	15,91	28,31	1,78

UV/VIS-Spektrum:

Angaben:	Wellenlänge [nm] $\langle \epsilon \text{ [L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}] \rangle$
LM	Banden
Aceton	450 $\langle 120 \rangle$ / 612 $\langle 250 \rangle$
Reflexion/KBr	715 (sh) / 635 / 475 / 457 (sh)

magnetische Messung:

$$\mu_{\text{eff}} = 3,95 \text{ B.M. (T = 293 K)}$$

Cyclisches Voltammogramm:

Meßbedingungen: OB1

$$E_{\text{p,red}} = -1,74 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc} \quad (\text{irreversible Reduktion})$$

6.3.4 $[\text{Cr}(\text{TACN})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3]$

In eine Suspension von 0,3 g (0,71 mmol) $[\text{Cr}(\text{TACN})\text{Br}_3]$ ^[226] in 20 mL Dichlormethan werden 2,0 mL (2,3 mmol) Trifluormethansulfonsäure gegeben und 1 h im Rückfluß erhitzt. Dabei entsteht ein rot-violett gefärbter Niederschlag, der abgenutscht und mehrmals mit Dichlormethan und Ether gewaschen wird.

Elementaranalyse:	% C	% S	% H	% N
gefunden:	18,34	15,39	2,69	6,60
berechnet:	17,20	15,31	2,41	6,69

UV/VIS-Spektrum:

Angaben:	Wellenlänge [nm] $\langle \epsilon \text{ [L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}] \rangle$
LM	Banden
Aceton	517 $\langle 139 \rangle$ / 371 $\langle 100 \rangle$
Reflexion/KBr	523 / 490 (sh)

magnetische Messung:

$$\mu_{\text{eff}} = 3,90 \text{ B.M. (T = 293 K)}$$

6.3.5 $[\text{Cr}(\text{TTCN})_2](\text{ClO}_4)_2$

In 26 mL Acetonitril werden 0,14 g (0,3 mmol) $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit 0,14 g (0,8 mmol) TTCN versetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf der Heizplatte bis zur Trockne eingedampft. Es entsteht ein rot-violetter Feststoff, der in wenig Acetonitril aufgenommen und schnell gewaschen wird.

Vorsicht! Die Verbindung ist äußerst explosiv; daher sind bei der Darstellung geeignete Schutzmaßnahmen zu treffen.

Elementaranalyse:	% C	% S	% H
gefunden:	22,23	27,63	3,79
berechnet:	20,27	27,06	3,40

UV/VIS-Spektrum:

Angaben:	Wellenlänge [nm]	ϵ [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
LM	Banden	
Reflexion/KBr	509 / 685	

6.3.6 $[\text{Mo}(\text{TTCN})(\text{CO})_3\text{Br}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}_3^-, \text{ClO}_4^-, \text{PF}_6^-$)

Zu einer Suspension von 0,3 g (0,83 mmol) $[\text{Mo}(\text{TTCN})(\text{CO})_3]$ in 20 mL Chloroform wird tropfenweise eine Lösung von 0,3 g Brom (3,75 mmol Br) gegeben. Bei 30 min Rühren bei Raumtemperatur entsteht das gelb-orange $[\text{Mo}(\text{TTCN})(\text{CO})_3\text{Br}](\text{Br}_3)$. Es wird abgenutscht, mit Chloroform und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet. Aus einem Methanol-Wasser-Gemisch (1:1) läßt sich durch Zugabe einer wäßrigen Natriumhexafluorophosphat- bzw. Natriumperchlorat-Lösung und Kühlen auf 0°C das entsprechende PF_6^- - bzw. ClO_4^- -Salz als gelber kristalliner Feststoff ausfällen.

[Mo(TTCN)(CO)₃Br](Br₃)

Elementaranalyse:	% C	% S	% H
gefunden:	15,1/15,3	13,7/13,3	1,9/1,9
berechnet:	15,90	14,15	1,78

[Mo(TTCN)(CO)₃Br]PF₆

Elementaranalyse:	% C	% S	% H	% Br
gefunden:	18,28	15,40	1,92	12,95
berechnet:	18,47	16,44	2,07	13,66

UV/VIS-Spektrum:

Angaben:	Wellenlänge [nm]	<ε [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
LM	Banden	
Aceton	400	<470>
Reflexion/KBr	445	(sh)
Reflexion/Verreibung	438	

magnetische Messung:

im Temperaturbereich 120 - 290 K diamagnetisch

Cyclische Voltammogramme:

Meßbedingungen: 0A1

E_{p,ox} = -0,05 V vs. Fc⁺/Fc (irrev. Oxidation / 100 mV/s)

E_{p,red} = -0,60 V vs. Fc⁺/Fc (irrev. Reduktion / 100 mV/s)

Meßbedingungen: 0C1

E_{p,ox} = -0,06 V vs. Fc⁺/Fc (irrev. Oxidation / 100 mV/s)

E_{p,red} = -0,62 V vs. Fc⁺/Fc (irrev. Reduktion / 100 mV/s)

6.3.7 [Mo(TTCN)(CO)₂NO]X (X = Br⁻, PF₆⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻)

0,3 g (0,8 mmol) [Mo(TTCN)(CO)₃] werden in 30 mL mit Argon entgaster 0,1 N Salzsäure gegeben. Hierzu gibt man 65 mg (0,9 mmol) Natriumnitrit und läßt das Reaktionsgemisch unter Schutzgas bei Raumtemperatur so lange rühren, bis eine gelbe Lösung

entsteht. Aus dieser kann durch Zugabe von NaBr (bzw. NaPF₆, NaClO₄, NaBF₄) das gewünschte Reaktionsprodukt als gelber Feststoff ausgefällt werden.

[Mo(TTCN)(CO)₂NO]PF₆

Elementaranalyse:	% C	% S	% H	% N
gefunden:	19,49	17,72	2,61	2,96
berechnet:	18,94	18,96	2,38	2,76

[Mo(TTCN)(CO)₂NO]BF₄

UV/VIS-Spektrum:

Angaben:	Wellenlänge [nm]	ϵ [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
LM	Banden	
CH ₃ CN	360 <110>	/ 435 <105>
Reflexion/KBr	440	

[Mo(TTCN)(CO)₂NO]BF₄

¹H-NMR-Spektrum: 80 MHz

Signal	δ [ppm]	Zuordnung	LM
Singulett	3,08-3,15	Ring-CH ₂ (unsymm.)	D ₂ O

¹H-NMR-Spektrum: 60 MHz

Signal	δ [ppm]	Zuordnung	LM
Singulett	3,15	Ring-CH ₂ (verbr.)	DMSO-d ₆

[Mo(TTCN)(CO)₂NO]PF₆

magnetische Messung:

im Temperaturbereich 100 - 300 K diamagnetisch

[Mo(TTCN)(CO)₂NO]PF₆

Cyclisches Voltammogramm:

Meßbedingungen: OA1

E_{p,ox} = +1,16 V vs. Fc⁺/Fc (irrev. Oxidation / 100 mV/s)

E_{p,red} = -1,84 V vs. Fc⁺/Fc (irrev. Reduktion / 100 mV/s)

6.3.8 $[(TTCN)Mo(\mu-CH_3CO_2)_2Mo(CH_3CN)_2](BF_4)_2$

$[Mo_2(\mu-CH_3CO_2)_4]$ (227)

80 mL Eisessig und 10 mL Essigsäureanhydrid werden 10 min mit Argon entgast. Dazu gibt man 2 g (7,6 mmol) $Mo(CO)_6$ und erhitzt unter Schutzgasatmosphäre 20 h im Rückfluß. Es entsteht eine dunkelbraune Lösung, aus der beim Abkühlen das gelbe Produkt auskristallisiert. Die Substanz ist luftstabil.

$[(CH_3CN)_2Mo(\mu-CH_3CO_2)_2Mo(CH_3CN)_2](BF_4)_2$ (22)

0,8 g (1,9 mmol) $[Mo_2(\mu-CH_3CO_2)_4]$ werden zu einer mit Argon gespülten Lösung von 1,1 g (7,5 mmol) $(CH_3)_3OBF_4$ in 30 mL getrocknetem Acetonitril gegeben und bei Raumtemperatur eine Stunde lang gerührt. Es entsteht eine rote Lösung des Produkts. Da die Substanz sehr luftempfindlich ist, wird diese Lösung für den nächsten Reaktionsschritt ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt.

$[(TTCN)Mo(\mu-CH_3CO_2)_2Mo(CH_3CN)_2](BF_4)_2$

Die rote Reaktionslösung - ca. 2 mmol $[(CH_3CN)_2Mo(\mu-CH_3CO_2)_2Mo(CH_3CN)_2](BF_4)_2$ - wird mit einer zuvor mit Argon entgasten Lösung von 0,9 g (5 mmol) TTCN in 20 mL Acetonitril versetzt. Nach zwölfstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Argonstrom zur Hälfte abgedampft. Dabei fällt ein rotvioletter Feststoff aus, der an der Luft abgesaugt und mit wenig Ethanol und Ether gewaschen und getrocknet wird.

Elementaranalyse:	% C	% S	% H
gefunden:	24,46	11,97	3,49
berechnet:	24,42	12,22	3,46

UV/VIS-Spektrum:

Angaben: Wellenlänge [nm] $\langle \epsilon [L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}] \rangle$

LM

Banden

CH_3CN (Ar)

380 (sh) / 537 $\langle 1100 \rangle$ (langsame Zersetzung der Lösung)

Reflexion/KBr 590 (Zersetzung der Substanz)

Reflexion/Verrbg. 417 / 545

magnetische Messung:

im Temperaturbereich 100 - 300 K diamagnetisch

Cyclische Voltammogramme:

Meßbedingungen: OA1

$E_{p,red1} = -1,54 \text{ V vs. } Fc^+/Fc$ (irreversibler Reduktions-
übergang / 100 mV/s)

$E_{p,red2} = -1,72 \text{ V vs. } Fc^+/Fc$ (irreversibler Reduktions-
übergang / 100 mV/s)

Meßbedingungen: OC1

$E_{p,red1} = -1,46 \text{ V vs. } Fc^+/Fc$ (irreversibler Reduktions-
übergang / 100 mV/s)

$E_{p,red2} = -1,91 \text{ V vs. } Fc^+/Fc$ (irreversibler Reduktions-
übergang / 100 mV/s)

6.3.9 [(TTCN)Mo(μ -CH₃CO₂)₂Mo(TTCN)](BF₄)₂

0,2 g (0,25 mmol) [(TTCN)Mo(μ -CH₃CO₂)₂Mo(CH₃CN)₃](BF₄)₂ werden in einer Lösung von 0,15 g (0,83 mmol) TTCN in 30 mL Dichlormethan 30 min im Rückfluß erhitzt. Dabei entsteht eine blau-violette Lösung, aus der beim Abkühlen das Produkt ausfällt.

Elementaranalyse:	% C	% S	% H	% N
gefunden:	22,14	21,04	3,40	< 0,2
berechnet:	22,76	22,79	3,58	-

UV/VIS-Spektrum:

Angaben: Wellenlänge [nm] $\langle \epsilon \text{ [L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}] \rangle$

LM Banden

Aceton (Ar) 550 $\langle$ 990 $\rangle$ / 350 (sh) (Zersetzung an der Luft)

Reflexion/KBr 555 (langsame Zersetzung; dann 592)

magnetische Messung:

μ_{eff} = 2,2 B.M. pro Formeleinheit (98 K)

μ_{eff} = 3,6 B.M. pro Formeleinheit (293 K)

μ_{eff} = 1,15 B.M. pro Kern (98 K)

μ_{eff} = 1,90 B.M. pro Kern (293 K)

Cyclisches Voltammogramm:

Meßbedingungen: OB1

$E_{p,ox}$ = +0,74 V vs. Fc⁺/Fc (100 mV/s) (irrev. Übergang)

$E_{p,red}$ = -1,39 V vs. Fc⁺/Fc (100 mV/s) (irrev. Übergang)

6.3.10 [(TTCN)Mo(μ -CH₃CO₂)₂Mo(SCN)₂]

0,3 g (0,38 mmol) [(TTCN)Mo(μ -CH₃CO₂)₂Mo(CH₃CN)₂](BF₄)₂ werden in 20 mL Wasser in einer Argonatmosphäre gelöst und mit 0,3 g (3,09 mmol) Kaliumthiocyanat versetzt. Die Lösung wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fällt ein blauer Niederschlag aus, der an der Luft abgesaugt und mit Wasser und Ether gewaschen wird.

Elementaranalyse:	% C	% S	% H	% N
gefunden:	22,86	26,03	3,02	4,47
berechnet:	23,76	26,43	2,99	4,62

UV/VIS-Spektrum:

Angaben: Wellenlänge [nm] < ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]>

LM Banden

Aceton (Ar) 590 <1220> (Zersetzung an der Luft; dann 466 <ca. 6200>

CH₃CN (Ar) 586 <765> (langsame Zersetzung; dann 552 <920> / Zersetzung an der Luft; dann 450 <ca. 2200>)

Reflexion/KBr 586

6.3.11 $[(TTCN)Mo(\mu-CH_3CO_2)_2MoBr_2]$

Die Darstellung entspricht der des $[(TTCN)Mo(\mu-CH_3CO_2)_2Mo-(SCN)_2]$. Statt Kaliumthiocyanat werden 0,3 g (2,55 mmol) Kaliumbromid zur Reaktionslösung gegeben.

Elementaranalyse:	% C	% S	% H	% Br
gefunden:	18,27	14,04	2,74	22,85
berechnet:	18,47	14,80	2,79	24,58

UV/VIS-Spektrum:

Angaben: Wellenlänge [nm] $\langle \epsilon [L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}] \rangle$

LM Banden

CH_3CN (Ar) 533 $\langle 970 \rangle$ / 380 (sh) (Zersetzung der Substanz)

Reflexion/KBr 596

Reflexion/Verreibg. 422 / 594

magnetische Messung:

$\mu_{eff} = 2,26$ B.M. pro Kern (98 K)

$\mu_{eff} = 3,76$ B.M. pro Kern (293 K)

6.3.12 $[Re(TTCN)(CO)_3]X$ ($X = Br^-, PF_6^-, NO_3^-, BF_4^-, S_2O_8^{2-}$)

0,41 g (1 mmol) $Re(CO)_5Br$ werden in mit Argon entgastem DMF gelöst und mit 0,27 g (1,5 mmol) TTCN versetzt. Das Reaktionsgemisch wird unter Argon 2 h im Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung kann durch Zugabe von Ether ein weißer Feststoff ausgefällt werden, der an der Luft abgesaugt, mit Ether gewaschen und getrocknet wird.

Br⁻: Der Bromid-Komplex kann aus einem Aceton/Wasser-Gemisch (1:1) umkristallisiert werden.

PF₆⁻: Der Bromid-Komplex wird in einem Aceton/Wasser-Gemisch gelöst und mit einer wäßrigen kalt gesättigten Natriumhexafluorophosphat-Lösung versetzt.

$S_2O_8^{2-}$: Der Bromid-Komplex wird in Wasser gelöst und mit einem Überschuß von festem Natriumperoxodisulfat versetzt.

NO_3^- : Aus einer Lösung des Bromid-Komplexes in 1 N HNO_3 kann nach einigen Tagen das Nitratsalz isoliert werden.

BF_4^- : Rührt man den Bromid-Komplex in Acetonitril mit überschüssigem Nitrosyltetrafluorborat, so fällt nach einigen Tagen das BF_4^- -Salz aus.

$[Re(TTCN)(CO)_3]PF_6$

Elementaranalyse:	% C	% S	% H	% F	% Re
gefunden:	18,11	15,56	2,33	19,03	30,91
berechnet:	18,15	16,15	2,03	19,14	31,27

$[Re(TTCN)(CO)_3]Br$

^1H -NMR-Spektrum: 80 MHz

Signal	δ [ppm]	Zuordnung	LM
verbreitert	3,05	Ring- CH_2	Aceton- d_6
verbreitert	3,08	Ring- CH_2	DMSO- d_6

Cyclisches Voltammogramm:

Meßbedingungen: OA1 ($v = 100$ mV/s)

$E_{p,red} = -2,29$ V vs. Fc^+/Fc (irreversible Reduktion)

6.3.13 $[Fe(TTCN)Cl_3]$

Zu einer Lösung von 0,18 g (1,0 mmol) TTCN in 20 mL Methanol werden langsam 10 mL einer methanolischen Lösung von 0,27 g (1,0 mmol) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ gegeben. Es fällt ein roter Feststoff aus, der mit Methanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet wird. Die Reaktion kann auch in Acetonitril durchgeführt werden.

Elementaranalyse:	% C	% S	% H	% Cl
gefunden:	20,93	27,71	3,59	30,80
berechnet:	21,04	28,08	3,53	31,05

UV/VIS-Spektrum:

Angaben:	Wellenlänge [nm] $\langle \epsilon \text{ [L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}] \rangle$
LM	Banden
CH ₃ CN	265 $\langle 7800 \rangle$ / 314 $\langle 5850 \rangle$ / 360 $\langle 6500 \rangle$ / 457 $\langle 1700 \rangle$ (Produkt reagiert mit CH ₃ CN)
Reflexion/KBr	457 / 491 / 620 (sh)

magnetische Messung:

$$\mu_{\text{eff}} = 5,92 \text{ B.M. (T = 293 K)}$$

6.3.14 $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{ClO}_4^-$, PF_6^-)

a) Zu einer Lösung von 0,18 g (1,0 mmol) TTCN in 20 mL Acetonitril werden 0,18 g (0,5 mmol) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gegeben. Nach einigen Minuten fällt ein violetter Feststoff aus, der aus Wasser unter Zugabe von Natriumperchlorat oder Natriumhexafluorophosphat umkristallisiert werden kann.

b) Zu einer methanolischen Lösung von 0,18 g (1,0 mmol) TTCN wird eine Lösung von 0,26 g (0,5 mmol) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 5 mL Methanol gegeben. Bei mehrstündigem Erwärmen auf 50°C wird die Lösung violett, und es fällt $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ aus.

c) 0,18 g (1,0 mmol) TTCN und 0,1 g (0,5 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ werden in 30 bzw. 10 mL Methanol gelöst und zusammengegeben. Die Mischlösung färbt sich innerhalb weniger Stunden violett, und es läßt sich nach Zugabe von Natriumperchlorat oder Natriumhexafluorophosphat das entsprechende violette Komplexsalz isolieren.

Elementaranalyse: (ber. als $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

	% C	% S	% H	% Fe
gefunden:	23,13	30,28	4,14	9,35
berechnet:	22,75	30,37	4,14	8,82

UV/VIS-Spektrum:

Angaben:	Wellenlänge [nm]	ϵ [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
LM	Banden	
Wasser	395 <52> / 523 <53>	
Reflexion/KBr	530	

^1H -NMR-Spektrum: 60 MHz

Signal	δ [ppm]	Zuordnung	LM
verbreitert	3,03	Ring- CH_2	D_2O
verbreitert	3,01	Ring- CH_2	$\text{DMSO}-d_6$

^1H -NMR-Spektrum: 80 MHz

verbreitert	2,91	Ring- CH_2	D_2O
-------------	------	---------------------	----------------------

^1H -NMR-Spektrum: 400 MHz

Signal	δ [ppm]	Zuordnung	LM
Singulett	2,69-2,76 (m)	Ring- CH_2 (12 H)	D_2O
Singulett	2,82-2,91 (m)	Ring- CH_2 (12 H)	D_2O

^{13}C -NMR-Spektrum: 100 MHz

Signal	δ [ppm]	Zuordnung	LM
Singulett	36,58	Ring-C	D_2O

magnetische Messung:

im Temperaturbereich 98 - 293 K: $\mu_{\text{eff}} = 0,5 - 2,6$ B. M.

Schmelzpunkte:

$[\text{Fe}(\text{TTCN})_2](\text{ClO}_4)_2$: explosive Zersetzung bei 210°C
 $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2](\text{PF}_6)_2$: Zersetzung bei 200°C

Cyclisches Voltammogramm:

Meßbedingungen: OAl

$E'' = +0,98 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$ (reversibler Einelektronen-
übergang)

$E_{p,red} = -1,93 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$ (irreversible Reduktion)

6.3.15 $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2](\text{PF}_6)_3$

0,2 g (0,33 mmol) $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ werden in 10 mL 2 N H_2SO_4 gelöst und mit 0,2 g (0,84 mmol) Bleidioxid versetzt. Nach 10 min Rühren bei Raumtemperatur werden unlösliche Rückstände abfiltriert und die Lösung mit Natriumperchlorat versetzt. Dabei entsteht ein dunkelgrüner, *in trockenem Zustand äußerst explosiver* Feststoff der Zusammensetzung $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2](\text{ClO}_4)_3$.

Das Hexafluorophosphatsalz kann durch Zugabe von NaPF_6 in eine wäßrige Lösung des Perchlorat-Komplexes erhalten werden.

Elementaranalyse:	% C	% S	% H
gefunden:	17,88	22,99	2,98
berechnet:	16,93	22,59	2,84

UV/VIS-Spektrum:

Angaben: Wellenlänge [nm] $\langle \epsilon [\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}] \rangle$

LM Banden

CH_3CN 340 $\langle 7600 \rangle$ / 458 $\langle 520 \rangle$ / 498 (sh) /
587 (sh) / 634 $\langle 700 \rangle$

Reflexion/KBr 350 (sh) / 410 (sh) / 452 (sh) 490 (sh)
583 (sh) / 630

magnetische Messung:

$\mu_{eff} = 2,09 - 2,46 \text{ B.M. (T = 110 - 293 K)}$

Cyclische Voltammogramme:

Meßbedingungen: OAl

$E'' = +0,98 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$

6.3.16 $[[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]/[\text{FeL}_1(\text{TTCN})]](\text{ClO}_4)_4$ und $[\text{FeL}_1(\text{TTCN})](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{L}_1 = 1\text{-Sulfoxid-4,7-dithiacyclononan}$)

0,2 g (0,33 mmol) $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ werden mit 1,5 g (7,0 mmol) Natriumperoxodisulfat in 60 mL Wasser eine Stunde lang bei 60°C gerührt; dabei ändert sich die Farbe der Lösung von violett nach orange. Beim Erkalten der Lösung fällt das orange Peroxodisulfatsalz des $[\text{FeL}_1(\text{TTCN})]^{2+}$ aus.

Gibt man zu der noch warmen, klaren Lösung 1 g NaClO_4 oder NaPF_6 , so kann man orange Kristalle von $[[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]/[\text{FeL}_1(\text{TTCN})]](\text{ClO}_4)_4$ bzw. $-(\text{PF}_6)_4$ isolieren. Aus der Mutterlauge fallen nach einigen Tagen braune Kristalle von $[\text{FeL}_1(\text{TTCN})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aus.

Elementaranalysen:	% C	% S	% H
$[\text{FeL}_1(\text{TTCN})]\text{S}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$			
gefunden:	22,80	39,34	4,25
berechnet:	22,43	39,91	4,08
$[[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]/[\text{FeL}_1(\text{TTCN})]](\text{ClO}_4)_4$			
gefunden:	22,49	30,05	3,86
berechnet:	23,08	30,81	3,87
$[\text{FeL}_1(\text{TTCN})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$			
gefunden:	17,03	20,28	2,99
berechnet:	16,07	21,46	2,92

UV/VIS-Spektrum: $[\text{FeL}_1(\text{TTCN})]^{2+}$

Angaben: Wellenlänge [nm] ϵ [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]

LM Banden

Wasser 268 <16000> / 374 <96> / 465 <123>

Reflexion/KBr 455 / 490 (sh)

Reflexion/Verreibung 454 / 490 (sh)

¹H-NMR-Spektrum: 400 MHz / LM D₂O

Signal	δ [ppm]	Integration
$[[Fe(TTCN)_2]/[FeL_1(TTCN)]](ClO_4)_4$		
Multipl. (überlagert)	4,13-4,19	2 H
Multipl. (überlagert)	3,83-3,90	2 H
Multipl. (überlagert)	3,25-3,33	2 H
Multipl. (überlagert)	2,69-3,14	42 H
$[FeL_1(TTCN)](ClO_4)_2 \cdot 2NaClO_4 \cdot H_2O$		
Multipl. (überlagert)	4,12-4,19	2 H
Multipl. (überlagert)	3,83-3,90	2 H
Multipl. (überlagert)	3,25-3,32	2 H
Multipl. (überlagert)	2,73-3,14	18 H

¹³C-NMR-Spektrum: 100 MHz / LM D₂O

$[[Fe(TTCN)_2]/[FeL_1(TTCN)]](ClO_4)_4$	
δ [ppm]:	36,44 / 36,58 / 37,05 / 37,37 / 37,50 / 61,44
$[FeL_1(TTCN)](ClO_4)_2 \cdot 2NaClO_4 \cdot H_2O$	
δ [ppm]:	36,45 / / 37,05 / 37,38 / 37,52 / 61,45

magnetische Messung:

Beide Verbindungen sind im Meßtemperaturbereich zwischen 100 und 300 K diamagnetisch.

Cyclische Voltammogramme:

Meßbedingungen: OA1

$[[Fe(TTCN)_2]/[FeL_1(TTCN)]](ClO_4)_4$

E₁^{''} = +0,98 V vs. Fc⁺/Fc (reversibler 1-El.-Übergang)

E₂^{''} = +1,32 V vs. Fc⁺/Fc (reversibler 1-El.-Übergang)

E_{p,red} = -1,66 V vs. Fc⁺/Fc (irreversible Reduktion)

$[FeL_1(TTCN)](ClO_4)_2 \cdot 2NaClO_4 \cdot H_2O$

E^{''} = +1,33 V vs. Fc⁺/Fc (reversibler 1-El.-Übergang)

E_{p,red} = -1,66 V vs. Fc⁺/Fc (irreversible Reduktion)

E_{p,red} = -1,98 V vs. Fc⁺/Fc (irreversible Reduktion)

6.3.17 $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$

0,18 g (1,0 mmol) TTCN und 0,24 g (1,0 mmol) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ werden jeweils in 20 mL Acetonitril gelöst und 10 Minuten mit Argon sauerstofffrei gespült. Beim Zusammengeben der Lösungen fällt sofort ein blaugrüner Feststoff aus.

Elementaranalyse:	% C	% S	% H	% Co	% Cl
gefunden:	22,26	29,83	4,29	18,10	20,88
berechnet:	21,96	29,31	4,30	17,95	21,60

UV/VIS-Spektrum:

Angaben:	Wellenlänge [nm]
LM	Banden
Reflexion/KBr	480 (sh) / 525 (sh) / 683 / 830 (sh)

magnetische Messung:

$$\mu_{\text{eff}} = 3,6 \text{ B.M. (T = 293 K)}$$

6.3.18 $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{NO}_2)_2]$

0,4 g (1 mmol) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ werden in 30 mL eines Methanol/-Wasser-Gemische (1:1) gelöst und mit 0,18 g (1 mmol) TTCN versetzt. Bei zweistündigem Rühren bei 60°C fällt gelbes $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{NO}_2)_2]$ aus.

6.3.19 $[\text{Co}(\text{TTCN})\text{Cl}_2]$

0,23 g (0,53 mmol) $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{NO}_2)_2]$ werden 1 Stunde bei 50°C in 10 mL konzentrierter Salzsäure gerührt. Es entsteht das grüne $[\text{Co}(\text{TTCN})\text{Cl}_2]$, das abgenutscht, mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet wird.

Elementaranalyse:	% C	% S	% H	% Cl
gefunden:	20,88	27,80	3,34	30,74
berechnet:	20,85	27,83	3,50	30,77

UV/VIS-Spektrum:

Angaben:	Wellenlänge [nm]
LM	Banden
Reflexion/KBr	452 / 615

6.3.20 $[\text{Co}(\text{TTCN})_2](\text{ClO}_4)_2$

0,18 g (1,0 mmol) TTCN werden in 20 mL Acetonitril (bzw. Methanol) gelöst. Dazu gibt man eine Lösung von 0,18 g (0,5 mmol) $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 5 mL Acetonitril (bzw. Methanol). Es fällt sofort ein violetter Niederschlag aus, der abgenutscht und mit Ethanol und Ether gewaschen wird. Verwendet man als Ausgangssubstanz $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, so erhält man das entsprechende Tetrafluoroborat-Salz.

Elementaranalyse:	% C	% S	% H	% Co	% ClO_4
gefunden:	23,82	31,43	3,92	9,39	31,13
berechnet:	23,30	31,10	3,91	9,53	32,16

UV/VIS-Spektrum:

Angaben:	Wellenlänge [nm] $\langle \epsilon [\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}] \rangle$
LM	Banden
Wasser	477 $\langle 90 \rangle$ / 560 (sh) / 730 $\langle 10 \rangle$
Acetonitril	264 $\langle 6500 \rangle$ / 278 $\langle 5900 \rangle$ / 338 $\langle 6600 \rangle$ 480 $\langle 92 \rangle$ / 560 (sh) / 730 $\langle 11 \rangle$

magnetische Messung:

Festkörper:	μ_{eff}	= 1,82 B.M. (108 K bis 293 K)
Flüssigkeit (ss):	μ_{eff}	= 2,47 B.M. (300 K)

Cyclisches Voltammogramm:

Meßbedingungen: OA1

$E_1'' = -0,01 \text{ V vs. } \text{Fc}^+/\text{Fc}$ (reversibler 1-El.-Übergang)

$E_2'' = -0,86 \text{ V vs. } \text{Fc}^+/\text{Fc}$ (reversibler 1-El.-Übergang)

Coulometrische Kontrollmessungen ergaben für die beiden

Übergänge:

$z = 0,91$ (für E_1'') / $z = 0,93$ (für E_2'')

6.3.21 $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{BF}_4^-$, I^- , BPh_4^-)

30 mg (0,05 mmol) $[\text{Co}(\text{TTCN})_2](\text{BF}_4)_2$ werden in 20 mL Wasser gelöst und 10 Minuten mit Argon gespült. Anschließend werden 3 mL Zinkamalga m zugegeben und die Lösung bei Raumtemperatur unter Argon gerührt. Nach etwa 30 Minuten entsteht eine grün-gelbe Lösung. Bei Zugabe von Natriumjodid oder Natriumtetraphenylborat fallen die entsprechenden Komplexsalze aus.

UV/VIS-Spektrum:

$[\text{Co}(\text{TTCN})_2]\text{BF}_4$

Angaben: Wellenlänge [nm] $\langle \epsilon \text{ [L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}] \rangle$

LM Banden

Wasser (Ar) 568 <34> / 835 <25> / 940 (sh)

magnetische Messung von $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]\text{BPh}_4$

$\mu_{\text{eff}} = 2,67 \text{ B. M. (T = 110 K)}$

$\mu_{\text{eff}} = 3,3 \text{ B. M. (T = 293 K)}$

Cyclisches Voltammogramm:

$[\text{Co}(\text{TTCN})_2]\text{I}$

Meßbedingungen: W12

$E'' = -0,45 \text{ V vs. NHE}$ (reversibler Übergang)

6.3.22 $[\text{Co}(\text{TTCN})_2](\text{ClO}_4)_3$

$[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{2+}$ kann auf verschiedene Arten oxidiert werden:

a) Eine Suspension von 0,1 g (0,16 mmol) $[\text{Co}(\text{TTCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ in 20 mL Wasser wird tropfenweise mit einer wäßrigen Natriumperoxodisulfat-Lösung (0,5 g in 10 mL) versetzt. Dabei entsteht eine klare orange Lösung, aus der durch Zugabe von Natriumperchlorat $[\text{Co}(\text{TTCN})_2](\text{ClO}_4)_3$ ausgefällt werden kann. Gibt man einen größeren Überschuß Natriumperoxodisulfat hinzu, so fällt das schwerlösliche $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]_2(\text{S}_2\text{O}_8)_3$ aus.

b) 0,1 g (0,16 mmol) $[\text{Co}(\text{TTCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ werden in 10 mL saurer 30 %iger Wasserstoffperoxid-Lösung gegeben. Aus der orangefarbenen Lösung wird nach Zugabe von etwa 0,5 g Natriumperchlorat der Komplex isoliert.

c) Eine Suspension von 0,1 g (0,16 mmol) $[\text{Co}(\text{TTCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ in 20 mL Wasser wird mit 10 mL halbkonzentrierter Salpetersäure versetzt. Nach der Farbänderung von violett nach orange kann der Komplex durch Zugabe von Natriumperchlorat isoliert werden.

Elementaranalyse:	% C	% S	% H	% Co
$[\text{Co}(\text{TTCN})_2](\text{ClO}_4)_3$				
gefunden:	20,18	26,84	3,33	8,21
berechnet:	20,07	26,79	3,37	8,14
$[\text{Co}(\text{TTCN})_2]_2(\text{S}_2\text{O}_8)_3$				
gefunden:	-	39,64	-	-
berechnet:	-	40,77	-	-

UV/VIS-Spektrum:

Angaben:	Wellenlänge [nm]	ϵ [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
LM	Banden	
Wasser	330	$\langle 22000 \rangle$ / 476 $\langle 320 \rangle$
Acetonitril	478	$\langle 310 \rangle$

^1H -NMR-Spektrum: 80 MHz

Signal	δ [ppm]	Zuordnung	LM
Singulett	3,70	Ring- CH_2	D ₂ O

¹H-NMR-Spektrum: 400 MHz

Signal	δ [ppm]	Zuordnung	LM
Multiplett	3,55-3,70	Ring-CH ₂	D ₂ O

⁵⁹Co-NMR-Spektrum: 95 MHz

Signal	δ [ppm]	Zuordnung	LM
Singulett	1502	Kobalt	H ₂ O/D ₂ O

magnetische Messung:

$$\mu_{\text{eff}} = 0,58 \text{ B. M. (98 K)}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 1,13 \text{ B. M. (293 K)}$$

Cyclische Voltammogramme:

Meßbedingungen: W12

E' = +0,42 V vs. NHE (quasireversibler Übergang)

E'' = -0,47 V vs. NHE (quasireversibler Übergang)

6.3.23 Kobalt / grün

0,1 g (0,14 mmol) [Co(TTCN)₂](ClO₄)₂ werden in 15 mL 3 M Ammoniumacetat-Lösung gelöst. Nach wenigen Minuten ändert sich die Farbe der Lösung von orange nach grün. Durch Zugabe von Natriumperchlorat läßt sich ein grüner Feststoff isolieren.

Elementaranalysenwerte, UV-Extinktionskoeffizienten und magnetische Momente wurden unter der Annahme berechnet, daß ein Komplex [Co(TTCN)₂](ClO₄)₂ mit dem Molekulargewicht 618,53 g/mol vorliegt.

Elementaranalyse:	% C	% S	% H	% Co	% ClO ₄
gefunden:	23,63	31,27	3,94	9,14	31,46
berechnet:	23,30	31,10	3,91	9,53	32,16

UV/VIS-Spektrum:

Angaben:	Wellenlänge [nm]	ϵ [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
LM	Banden	
Wasser	285 <15000> / 325 <19000> / 445 (sh)	
	/ 690 <141>	
Acetonitril	326 <18000> / 445 (sh) / 700 <145>	

magnetische Messung:

$$\mu_{\text{eff}} = 1,50 \text{ B.M. (110 K)} / \mu_{\text{eff}} = 2,30 \text{ B.M. (293 K)}$$

6.3.24 $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]\text{X}_3$ ($\text{X} = \text{NO}_3^-, \text{Br}^-, \text{ClO}_4^-, \text{PF}_6^-$)

$[\text{Co}(\text{TACN})\text{Cl}_3]$

In 25 mL konzentrierter Salzsäure werden 1,5 g (25 mmol) Harnstoff gelöst. Dazu werden 0,5 g (1,5 mmol) $[\text{Co}(\text{TACN})(\text{NO}_2)_3]$ (328) gegeben und die Lösung 3 Stunden auf 70°C erwärmt. Es bildet sich der grüne Komplex $[\text{Co}(\text{TACN})\text{Cl}_3]$.

UV/VIS-Spektrum:

Angaben:	Wellenlänge [nm]
LM	Banden
Reflexion/KBr	425 / 600

$[\text{Co}(\text{TACN})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_3$

0,26 g (1,5 mmol) AgNO_3 werden in 25 mL Isopropanol unter Zugabe einiger Tropfen Wasser vollständig gelöst. Dazu gibt man 0,15 g (0,5 mmol) $[\text{Co}(\text{TACN})\text{Cl}_3]$ und erhitzt 1 Stunde zum Rückfluß. Die Reaktion ist beendet, wenn eine dunkelrote Lösung entstanden ist. Das ausgefallene Silberchlorid wird abfiltriert. Für den folgenden Reaktionsschritt wird das Filtrat eingesetzt.

$[Co(TTCN)(TACN)]X_3$

Zur dunkelroten Lösung des $[Co(TACN)(H_2O)_3]^{2+}$ in Isopropanol gibt man 0,11 g (0,6 mmol) TTCN und erhitzt solange im Rückfluß, bis eine orange Lösung entsteht. Beim Abkühlen fällt das orange $[Co(TACN)(TTCN)](NO_3)_3$ aus. Der Feststoff kann aus wäßriger Lösung unter Zugabe von Natriumbromid (bzw. -perchlorat oder -hexafluorophosphat) umkristallisiert werden.

Elementaranalyse:	% C	% S	% H	% N
gefunden:	21,55	14,69	4,01	6,36
berechnet:	21,61	14,42	4,08	6,30

UV/VIS-Spektrum:

Angaben:	Wellenlänge [nm] $\langle \epsilon [L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}] \rangle$
LM	Banden
Wasser	289 $\langle 20000 \rangle$ / 365 (sh) / 476 $\langle 300 \rangle$

^1H -NMR-Spektrum: 80 MHz

Signal	δ [ppm]		LM
breite Sign.	2,95-3,85		D ₂ O
Singulett	3,55		

^1H -NMR-Spektrum: 400 MHz

Signal	δ [ppm]	Integration	LM
überlagert	2,96-3,06	6 H	D ₂ O
überlagert	3,27-3,37	6 H	
überlagert	3,41-3,57	12 H	

^{59}Co -NMR-Spektrum: 95 MHz

Signal	δ [ppm]	LM
aufgesp.	4047,3-4061,5	H ₂ O/D ₂ O

magnetische Messung:

μ_{eff}	= 0,19 B. M. (98 K)
μ_{eff}	= 0,88 B. M. (293 K)

Cyclisches Voltammogramm:

Meßbedingungen: WI13

$E'' = +0,01 \text{ V vs. NHE}$ (reversibler Übergang)

$E' = -1,15 \text{ V vs. NHE}$ (reversibler Übergang)

6.3.25 $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})](\text{ClO}_4)_2$

0,1 g (0,15 mmol) $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})](\text{ClO}_4)_2$ werden in 20 mL Wasser gelöst. Nachdem diese Lösung mit Argon sauerstofffrei gespült ist, gibt man 0,2 g (3,0 mmol) Zinkpulver hinzu und rührt bei Raumtemperatur etwa 1 Stunde. Es entsteht eine violette Lösung. Nach Abfiltrieren des überschüssigen Zinkpulvers wurden ein UV/VIS-Spektrum und ein Cyclisches Voltammogramm aufgenommen.

UV/VIS-Spektrum:

Angaben: Wellenlänge [nm] $\langle \epsilon [\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}] \rangle$

LM Banden

Wasser 370 (sh) / 478 <17> / 505 (sh) / 530 (sh)

Cyclisches Voltammogramm:

Meßbedingungen: WI2

$E'' = +0,03 \text{ V vs. NHE}$ (reversibler Übergang)

6.3.26 $[\text{Ni}(\text{TTCN})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Zu einer methanolischen Lösung von 0,19 g (1,04 mmol) TTCN werden 0,18 g (0,49 mmol) $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, gelöst in 5 mL Methanol, gegeben. Die Lösung wird sofort violett. Nach 15 Minuten Rühren fällt ein violetter Feststoff aus, der aus Wasser umkristallisiert werden kann. Setzt man $\text{NiX}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) als Ausgangssubstanzen ein, so können entsprechende $[\text{Ni}(\text{TTCN})_2]\text{X}_2$ -Salze isoliert werden.

[Ni(TTCN)₂](ClO₄)₂·H₂O

Elementaranalyse:	% C	% S	% H
gefunden:	23,2/23,4	29,3/29,7	4,0/4,0
berechnet:	22,65	30,23	4,12

UV/VIS-Spektrum:

Angaben: Wellenlänge [nm] <ε [L·mol⁻¹·cm⁻¹]>

LM Banden

Acetonitril 325 <14000> / 527 <26> / 784 <27>

magnetische Messung:

μ_{eff} = 3,06 B.M. (T = 293 K)

Cyclisches Voltammogramm:

Meßbedingungen: OA1

E' = +0,97 V vs. Fc'/Fc (reversibler Übergang)

6.3.27 *[Ru(TTCN)₂](ClO₄)₂·H₂O*

In 15 mL DMSO werden 0,1 g (0,32 mmol) RuCl₃·3H₂O gelöst und auf 200°C erhitzt. Nach dem Abkühlen gibt man 0,22 g (1,2 mmol) TTCN hinzu und erhitzt 3 h auf 140°C. Bei Raumtemperatur fällt aus dieser Lösung ein weißes Pulver aus, welches in Wasser gelöst und unter Zugabe von Natriumperchlorat umkristallisiert werden kann.

Elementaranalyse:	% C	% S	% H
gefunden:	22,70	28,37	3,86
berechnet:	21,24	28,35	3,86

UV/VIS-Spektrum:

Angaben: Wellenlänge [nm] <ε [L·mol⁻¹·cm⁻¹]>

LM Banden

Wasser 220 <20000> / 293 <183> / 341 <160>

¹ H-NMR-Spektrum:	80 MHz		
Signal	δ (ppm)	Zuordnung	LM
verbr. (s)	2,78	Ring-CH ₂	D ₂ O
¹ H-NMR-Spektrum:	80 MHz		
Signal	δ (ppm)	Zuordnung	LM
verbr. (s)	2,90	Ring-CH ₂	DMSO-d ₆

magnetische Messung:

im Temperaturbereich 98 - 293 K diamagnetisch

Cyclisches Voltammogramm:

Meßbedingungen: OA1

E' = +1,41 V vs. Fc⁺/Fc (rev. Ein-El.-Übergang)

E_{pred} = -2,25 V vs. Fc⁺/Fc (irreversible Reduktion)

6.3.28 [Ru(TTCN)(DMSO)₂Cl]X (X = Cl⁻, PF₆⁻, I₃⁻)

0,25 g (1,1 mmol) RuCl₃·3H₂O werden in 20 mL DMSO 90 min auf 160°C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur gibt man 0,19 g (1,05 mmol) TTCN hinzu und erhitzt 2 h auf 60°C. Es entsteht eine gelbe Lösung.

X = Cl⁻ : Bei Zugabe von 10 mL Ethanol fallen nach einigen Wochen gelbe Kristalle aus.

X = PF₆⁻ : Gibt man zu der Lösung eine wäßrige Natriumhexafluorophosphatlösung, fallen nach einigen Tagen gelbe Kristalle aus.

X = I₃⁻ : Nach Zugabe einer gesättigten, wäßrigen Natriumjodid-Lösung entstehen rotbraune Kristalle.

Elementaranalyse:	% C	% S	% H	% Cl	% I
<i>[Ru(TTCN)(DMSO)₂Cl]PF₆</i>					
gefunden:	19,76	26,04	3,83		
berechnet:	19,43	25,94	3,91		
<i>[Ru(TTCN)(DMSO)₂Cl]I₃</i>					
gefunden:	14,23	18,69	2,64	4,3	45,0
berechnet:	14,07	18,78	2,83	4,15	44,59

UV/VIS-Spektrum:

Angaben: Wellenlänge [nm] <ε [L·mol⁻¹·cm⁻¹]>

LM Banden

[Ru(TTCN)(DMSO)₂Cl]PF₆

Acetonitril 307 <428> / 377 <450>

[Ru(TTCN)(DMSO)₂Cl]I₃

Acetonitril 290 / 360 ²⁾

²⁾ (KI₃ : 290 / 360)

magnetische Messung:

im Bereich 98 - 460 K diamagnetisch

6.3.29 *[Pd(TTCN)₂]X₂ / [Pd(TTCN)₂]X₂·H₂O*

(X = ClO₄⁻, PF₆⁻)

0,1 g (0,45 mmol) Palladium(II)-acetat werden zu einer Lösung von 0,18 g (1 mmol) TTCN in 30 mL Methanol (bzw. Acetonitril) gegeben. Dabei entsteht eine grüne Lösung, aus der nach Zugabe von Natriumhexafluorophosphat oder Natriumperchlorat das grüne, kristalline *[Pd(TTCN)₂]X₂* ausfällt. In Methanol/Wasser- oder Aceton/Wasser-Gemischen löst sich die Substanz mit blauer Farbe. Nach einigen Tagen kristallisieren (abhängig vom Wassergehalt) das grüne *[Pd(TTCN)₂]X₂* und das blaue *[Pd(TTCN)₂]X₂·H₂O* nebeneinander aus.

UV/VIS-Spektrum:

Angaben:	Wellenlänge [nm] <ε [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹ >
LM	Banden
H ₂ O oder CH ₃ CN	297 <15300> / 616 <55> (beide Spezies)
Reflexion/KBr	560 - 630 (abhängig vom Wassergehalt des KBr-Preßlings)

¹ H-NMR-Spektrum:	80 MHz		
Signal	δ [ppm]	Zuordnung	LM
verbr. (s)	3,38	Ring-CH ₂	D ₂ O
¹ H-NMR-Spektrum:	400 MHz / LM D ₂ O		
Signal	δ [ppm]	Zuordnung	LM
Feinaufsp.	3,30	Ring-CH ₂	D ₂ O
¹³ C-NMR-Spektrum:	100 MHz		
Signal	δ [ppm]	Zuordnung	LM
Singulett	37,1	Ring-C	D ₂ O

magnetische Messung:

Im Temperaturbereich 100 - 300 K sind beide Spezies diamagnetisch.

Cyclische Voltammogramme:

Meßbedingungen: OAl

E'' = +0,58 V vs. Fc'/Fc (reversibler Übergang)

E_{p,red} = -0,77 V vs. Fc'/Fc (irreversibler Übergang)

6.3.10 [Pd(TTCN)₂](PF₆)₂ (137,138)

Eine wäßrige Lösung von 0,1 g (0,15 mmol) [Pd(TTCN)₂](ClO₄)₂ wird mit 0,1 g (0,42 mmol) Natriumperoxodisulfat versetzt. Die blaue Lösung wird sofort rot, und nach Zugabe von 0,5 g Natriumhexafluorophosphat fällt ein rot-brauner Feststoff aus.

6.3.31 $\{[Pd(TTCN)(CH_3CO_2)_2]\}$

Zu einer Lösung von 0,21 g (0,94 mmol) Palladium(II)-acetat in 30 mL Acetonitril wird eine Lösung von 0,17 g (0,94 mmol) TTCN in Acetonitril gegeben. Beim Rühren bei Raumtemperatur fällt nach 10 min ein gelber Niederschlag aus.

Elementaranalyse:	% C	% S	% H
gefunden:	29,92	23,75	4,41
berechnet:	29,97	23,76	4,48

UV/VIS-Spektrum:

Angaben:	Wellenlänge (nm)
LM	Banden
Acetonitril ^{*)}	340 (sh) / 363
Wasser ^{*)}	337 / 370 (sh) / 506
^{*)} (Zersetzung der Substanz)	
Reflexion/KBr	450 / 500 (sh)

¹H-NMR-Spektrum: 80 MHz

Signal	δ [ppm]	Zuordnung	LM
verbreitert	3,37	Ring-CH ₂ (TTCN)	D ₂ O
verbreitert	1,96	Acetat-Protonen	

¹³C-NMR-Spektrum: 100 MHz

Signal	δ [ppm]	Zuordnung	LM
	24,2	<u>CH</u> ₃ CO ₂	D ₂ O
	181,3	CH ₃ <u>C</u> O ₂	
	37,11	TTCN	
	37,44	TTCN	

magnetische Messung:

im Temperaturbereich 100 - 300 K diamagnetisch

6.3.32 [Pd(TTCN)Br₂]

0,18 g (0,8 mmol) Palladium(II)-acetat werden zu 30 mL einer methanolischen Lösung von 0,29 g (1,61 mmol) TTCN gegeben. Nach wenigen Minuten entsteht eine grüne Lösung. Bei Zugabe einer kalt gesättigten methanolischen Natriumbromid-Lösung fällt sofort ein orange-brauner Niederschlag aus, der aus Acetonitril umkristallisiert werden kann.

UV/VIS-Spektrum:

Angaben:	Wellenlänge [nm]
L.M	Banden
Reflexion/KBr	450 / 495 (sh)

6.3.33 [(TTCN)Pt(μ-Cl)₂PtCl₂]

0,16 g (0,39 mmol) K₂PtCl₆ werden zusammen mit 0,07 g (0,38 mmol) TTCN in 30 mL Acetonitril 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Es entsteht ein gelber Feststoff, der an der Luft abgenutscht und mit Ethanol und Ether gewaschen wird.

Elementaranalyse:	% C	% S	% H	% Cl
gefunden:	11,2/11,2	13,1/12,7	1,8/1,9	20,93
berechnet:	10,1	13,5	1,7	19,91

UV/VIS-Spektrum:

Angaben:	Wellenlänge [nm]
L.M	Banden
Reflexion/KBr	455 / 490

Infrarotspektrum

(Perkin-Elmer 983 IR-Spektrometer / RbI-Preßling)

(Pt-Cl): 220 / 307 / 322 cm⁻¹

6.3.34 $[Cu(TTCN)_2](ClO_4)_2$

Zu einer Lösung von 0,18 g (1 mmol) TTCN in 20 mL Acetonitril wird eine Lösung von 0,18 g (0,49 mmol) $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ gegeben. Das Gemisch färbt sich sofort dunkelbraun, und nach einigen Minuten fällt das kristalline, braune Produkt aus.

UV/VIS-Spektrum:

Angaben:	Wellenlänge [nm] $\langle \epsilon [L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}] \rangle$
LM	Banden
Wasser	282 $\langle 6160 \rangle$ / 445 $\langle 6900 \rangle$ / 575 (sh)
Reflexion/KBr	317 (sh) / 475 / 635

magnetische Messung:

$$\mu_{eff} = 2,06 - 2,37 \text{ B.M. (100 - 293 K)}$$

6.3.35 $[Cu(TTCN)Cl_2]$

0,11 g (0,6 mmol) TTCN werden in 20 mL Methanol (oder Acetonitril) gelöst. Dazu gibt man eine Lösung von 0,11 g (0,65 mmol) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$. Sofort fällt ein grünlich-gelber Feststoff aus, der abgenutscht und mit Methanol und Ether gewaschen wird.

Elementaranalyse:	% C	% S	% H	% Cu	% Cl
gefunden:	23,1	30,0	4,0	23,2	19,7
gefunden:	23,0	29,7	4,1	-	20,0
berechnet:	22,89	30,56	3,84	20,19	22,52

UV/VIS-Spektrum:

Angaben:	Wellenlänge [nm] $\langle \epsilon [L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}] \rangle$
LM	Banden
Acetonitril ^{*)}	350 $\langle 3000 \rangle$
^{*)} (der Komplex ist nur wenig löslich)	
Reflexion/KBr	444 / 535 / 710 (breit)

magnetische Messung:

$$\mu_{\text{eff}} = 2,02 - 2,28 \text{ B.M. (98 - 293 K)}$$

6.3.36 $[\text{Cu}(\text{TTCN})\text{I}]$

0,13 g (0,68 mmol) Kupfer(I)-jodid werden zusammen mit 0,12 g (0,67 mmol) TTCN in 20 mL Methanol suspendiert und an der Luft 2 h im Rückfluß erhitzt. Es entsteht ein weißer Feststoff, der in Methanol und Wasser unlöslich ist, sich aber aus Acetonitril umkristallisieren läßt. Die Substanz ist luftstabil.

Elementaranalyse:	% C	% S	% H	% I
gefunden:	19,61	25,41	3,41	34,14
berechnet:	19,44	25,94	3,26	34,22

6.3.37 $[\text{Cu}(\text{TTCN})]_2(\text{ClO}_4)_6$

$[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ (167)

7,4 g $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ werden zusammen mit 4,0 g Kupferdraht in 100 mL Acetonitril unter Schutzgas mehrere Stunden zum Rückfluß erhitzt. Dabei entsteht das weiße $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$, das unter sauerstofffreien Bedingungen abgenutscht und in einer Schutzgasatmosphäre bei +4°C aufbewahrt wird.

$[\text{Cu}(\text{TTCN})]_2(\text{ClO}_4)_6$

0,33 g (1 mmol) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ werden in 30 mL mit Argon entgasem Methanol (bzw. Acetonitril oder Aceton) mit 0,19 g (1,1 mmol) TTCN versetzt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Beim Einengen der Lösung unter Argon fällt das weiße Produkt aus.

Elementaranalyse:	% C	% S	% H	% N
gefunden:	21,25	26,10	3,28	< 0,2
berechnet:	20,99	28,02	3,52	-

¹ H-NMR-Spektrum:	80 MHz		
Signal	δ [ppm]	Zuordnung	LM
Singulett	2,84	Ring-CH ₂	CD ₃ CN

6.3.38 [Ag(TTCN)₂](ClO₄)

0,29 g (1,6 mmol) TTCN werden in 60 mL Methanol gelöst und mit einer methanolischen Lösung von 0,1 g (0,44 mmol) AgClO₄·H₂O versetzt. Es fällt sofort ein weißer Feststoff aus, der sich aber nach einigen Minuten wieder löst. Das Reaktionsgemisch wird 10 h an der Luft gerührt, wobei wiederum ein weißer, mikrokristalliner Niederschlag entsteht, der an der Luft abgenutscht, mit Ethanol und Ether gewaschen und getrocknet wird.

Elementaranalyse:	% C	% S	% H
gefunden:	25,44	34,05	4,22
berechnet:	25,37	33,87	4,26

¹ H-NMR-Spektrum:	80 MHz		
Signal	δ [ppm]	Zuordnung	LM
verbr. Sing.	2,95	Ring-CH ₂	DMSO-d ₆

6.3.39 [[Ag(TTCN)]₂(Ag(TTCN)₂)](ClO₄)₄

a) 0,18 g (1 mmol) TTCN werden in 30 mL Methanol gelöst und mit einer methanolischen Lösung von 0,13 g (0,58 mmol) AgClO₄·H₂O versetzt. Es fällt sofort ein weißer Niederschlag aus, der aus Acetonitril umkristallisiert werden kann.

b) 0,20 g (1,1 mmol) TTCN werden zusammen mit 0,23 g (1,0 mmol) AgClO₄·H₂O in 20 mL Acetonitril 4 h an der Luft gerührt. Nach einem Tag kristallisiert ein weißer Feststoff aus.

Elementaranalyse:	% C	% S	% H	% N
gefunden a) :	21,24	27,87	3,46	< 0,2
gefunden b) :	20,94	27,62	3,65	< 0,2
berechnet:	20,82	27,78	3,49	-

¹ H-NMR-Spektrum:	80 MHz		
Signal	δ [ppm]	Zuordnung	LM
verbr. Sing.	2,82	Ring-CH ₂	CD ₃ CN

6.3.40 [Ag(TTCN)]₂(NO₃)₂

0,17 g (1 mmol) AgNO₃ werden in Acetonitril gelöst und mit einer Lösung von 0,18 g (1 mmol) TTCN in 20 mL Acetonitril versetzt. Nach einigen Minuten bildet sich ein weißer Niederschlag, der mit wenig Acetonitril und mehrmals mit Ether gewaschen und an der Luft getrocknet wird.

Elementaranalyse:	% C	% S	% H	% N
gefunden:	22,80	27,01	3,95	4,30
berechnet:	20,78	27,47	3,45	4,00

¹ H-NMR-Spektrum:	60 MHz		
Signal	δ [ppm]	Zuordnung	LM
verbr. Sing.	2,95	Ring-CH ₂	DMSO-d ₆

¹ H-NMR-Spektrum:	80 MHz		
Signal	δ [ppm]	Zuordnung	LM
verbr. Sing.	2,93	Ring-CH ₂	CD ₃ CN

6.3.41 [Zn(TTCN)₂](ClO₄)₂·H₂O

0,18 g (1 mmol) TTCN werden in 30 mL Acetonitril gelöst und mit einer Lösung von 0,19 g (0,5 mmol) Zn(ClO₄)₂·6 H₂O in 5 mL Acetonitril versetzt. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur fällt

ein weißer Niederschlag aus, der abgenutscht, mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet wird.

Elementaranalyse:	% C	% S	% H
gefunden:	23,87	29,41	3,90
berechnet:	22,42	29,92	4,08

UV/VIS-Spektrum:

Angaben:	max. Wellenlänge [nm] <ε [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]>
LM	Banden
Wasser	207 <7000>

¹H-NMR-Spektrum: 80 MHz

Signal	δ [ppm]	Zuordnung	LM
verbr. Sing.	3,15	Ring-CH ₂	D ₂ O
verbr. Sing.	3,08	Ring-CH ₂	DMSO-d ₆

6.3.42 [Cd(TTCN)₂](ClO₄)₂·H₂O

Zu einer Lösung von 0,18 g (1 mmol) TTCN in Acetonitril wird eine Lösung von 0,15 g (0,5 mmol) Cd(ClO₄)₂·6H₂O in Acetonitril gegeben. Nach einigen Minuten fällt ein weißer, mikrokristalliner Feststoff aus.

Elementaranalyse:	% C	% S	% H
gefunden:	21,35	26,67	4,16
berechnet:	20,89	27,88	3,80

UV/VIS-Spektrum:

Angaben:	max. Wellenlänge [nm] <ε [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]>
LM	Banden
Wasser	206 <6000>

¹ H-NMR-Spektrum:	80 MHz		
Signal	δ [ppm]	Zuordnung	LM
Singulett	3,06	Ring-CH ₂	DMSO-d ⁶

6.3.43 [Cd(TTCN)(NO₃)₂]

0,16 g (0,52 mmol) Cd(NO₃)₂·4H₂O werden in 5 mL Acetonitril gelöst und zu einer Lösung von 0,11 g (0,61 mmol) TTCN in 20 mL Acetonitril gegeben. Aus der klaren Reaktionslösung fällt nach einer Stunde ein weißer Niederschlag aus.

Elementaranalyse:	% C	% S	% H	% N
gefunden:	17,45	22,67	3,08	6,88
berechnet:	17,29	23,08	2,90	6,72

¹ H-NMR-Spektrum:	400 MHz		
Signal	δ [ppm]	Zuordnung	LM
Singulett	3,06	Ring-CH ₂	DMSO-d ⁶

6.3.44 [Cd(TTCN)Cl₂]

In einem Methanol/Wasser-Gemisch (6:1) werden 0,11 g (0,55 mmol) CdCl₂·H₂O gelöst und die Lösung mit einer klaren Lösung von 0,22 g (1,22 mmol) TTCN in 80 mL Methanol versetzt. Nach wenigen Minuten fällt ein weißer Niederschlag aus, der mehrmals gründlich mit Wasser, Methanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet wird. Das Produkt wird aus warmem Wasser umkristallisiert.

Elementaranalyse:	% C	% S	% H	% Cl
gefunden:	20,08	26,39	3,22	19,43
berechnet:	19,82	26,45	3,33	19,50

UV/VIS-Spektrum:

Angaben:	max. Wellenlänge [nm] <ε [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]>
LM	Banden
Wasser	204 <3500>

¹H-NMR-Spektrum: 400 MHz

Signal	δ [ppm]	Zuordnung	LM
Singulett	3,06	Ring-CH ₂	DMSO-d ₆

6.3.45 [Sn(TTCN)₂](SnCl₄)₂

In 30 mL Acetonitril werden 0,12 g (0,67 mmol) TTCN gelöst und mit 0,8 mL (6,8 mmol) SnCl₄ versetzt. Nach 15 min Rühren fällt ein weißer Feststoff aus, der abgenutscht, mit Ether mehrmals gründlich gewaschen und an der Luft getrocknet wird.

Elementaranalyse:	% C	% S	% H	% N	% Cl
gefunden:	12,77	16,93	2,22	0,0	37,25
berechnet:	12,62	16,84	2,12	-	37,25

¹H-NMR-Spektrum: 60 MHz

Signal	δ [ppm]	Zuordnung	LM
verbr. Sing.	3,08	Ring-CH ₂	DMSO-d ₆

6.3.46 [Sn(TTCN)₂](SnCl₄)₂·CH₃CN

0,11 g (0,48 mmol) SnCl₄·2H₂O werden in 10 mL Acetonitril gelöst. Dazu gibt man eine klare Lösung von 0,11 g (0,61 mmol) TTCN in 15 mL Acetonitril. Beim Einengen der Reaktionslösung an der Luft fällt ein weißer Feststoff aus, der abgenutscht und viermal mit je 5 mL Ether gewaschen wird.

Elementaranalyse:	% C	% S	% H	% Cl
gefunden:	16,05	19,26	2,68	21,78
berechnet:	17,32	19,82	2,80	21,92

6.3.47 $\{Pb(TTCN)_2\}(ClO_4)_2$

a) Zu einer Lösung von 0,11 g (0,33 mmol) $Pb(NO_3)_2$ in einem Acetonitril/Wasser-Gemisch (5:1) werden 0,12 g (0,67 mmol) TTCN gegeben. Nach Zugabe von 0,5 g $NaClO_4 \cdot H_2O$ fällt innerhalb von zwei Tagen ein weißer, feinkristalliner Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Methanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet wird.

Elementaranalyse:	% C	% S	% H	% Cl
gefunden:	19,80	24,36	3,24	8,95
berechnet:	18,80	25,09	3,15	9,25

b) 0,15 g (0,39 mmol) $Pb(CH_3CO_2)_2 \cdot 3H_2O$ werden in 15 mL Methanol gelöst und mit einer methanolischen Lösung von 0,07 g (0,39 mmol) TTCN versetzt. Nach Zugabe von 0,8 g $NaClO_4 \cdot H_2O$ fällt nach einem Tag ein weißer Niederschlag aus, der abgenußt und mehrmals mit Ether gewaschen wird.

Elementaranalyse:	% C	% S	% H
gefunden:	18,21	24,02	3,14
berechnet:	18,80	25,09	3,15

6.4 Durchführung elektrochemischer Messungen

6.4.1 Cyclische Voltammetrie

Für die cyclovoltammetrischen Messungen wurden folgende Apparaturen verwendet:

- Potentiostat/Galvanostat Modell PAR M 173/179 der Firma Princeton Applied Research (PAR) mit angeschlossenem Universal Programmer PAR M 175
- mikroprozessorgesteuerte Programmer/Potentiostat-Einheit PAR 264 A

Die Voltammogramme wurden auf einem XY-Schreiber Modell BD 90 der Firma Kipp & Zonen aufgezeichnet. Als Meßzellenstand wurde die Anordnung PAR SM 303 A (gekoppelt mit PAR 264 A) sowie die Zelle E 554 der Firma Metrohm (gekoppelt mit PAR M 173/179) benutzt.

Die Messungen wurden mit einer Drei-Elektroden-Anordnung ausgeführt; als Gegenelektrode diente dabei ein Platindraht, als Arbeitselektrode eine planare Gold- oder Platinelektrode sowie wahlweise ein Quecksilbertropfen. Die Referenzelektrode war in wäßrigem Medium eine Silber/Silberchlorid-Elektrode in gesättigter Kaliumchlorid-Lösung; in organischem Medium wurde eine Silber/Silberchlorid-Elektrode verwendet, deren Innenelektrolyt aus einer gesättigten Lösung von Lithiumchlorid in absolutem Ethanol bestand. Als Außenelektrolyt diente die jeweilige Leitsalzlösung.

Zur Messung wurden nur Chemikalien und getrocknete organische Lösungsmittel der Reinheitsstufe "p.a." verwendet. Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAPF₆) - Leitsalz in organischem Medium - konnte in der Reinheitsstufe "purissimum - für elektrochemische Zwecke" von der Firma Fluka bezogen werden. Das benutzte Wasser wurde dreifach destilliert (tridest.).

Zur Durchführung der Messung wurden 15 mL Leitsalzlösung in die Meßzelle gegeben und 15 min mit Argon (5.9) entgast. Anschließend wurde im größtmöglichen Spannungsbereich ein Leitsalzvoltammogramm aufgenommen, wobei Argon über die Meßlösung

strömte. Nach dem Lösen der zu untersuchenden Komplexprobe (Konzentration etwa 10^{-3} M) und 5 min Spülen mit Argon wurden die cyclischen Voltammogramme bei verschiedenen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten aufgenommen. Die Auswertung erfolgte nach den von Nicholson und Shain ⁽²²⁹⁾ ausgearbeiteten diagnostischen Kriterien.

Der nutzbare Spannungsbereich wird vom Leitsalz, vom Lösungsmittel und von der verwendeten Arbeitselektrode sehr stark beeinflusst. Die folgende Tabelle zeigt die jeweiligen Anwendungsbereiche:

Nutzbare Spannungsbereiche ausgewählter Meßbedingungen

Leitsalz/LM	Arbeits- Elektrode	nutzbarer Spannungsbereich ^{*)}
0,1 M LiClO ₄ /H ₂ O	Hg	+0,4 bis -1,4
	Pt	+1,2 bis -0,5
	Au	+1,2 bis -1,2
0,1 M NaCl/H ₂ O	Au	+1,1 bis -0,9
0,1 M TBAPF ₆ /CH ₃ CN	Hg	+0,5 bis -2,6
	Pt	+2,0 bis -2,6
	Au	+0,9 bis -2,2
0,1 M TBAPF ₆ /CH ₂ Cl ₂	Pt	+1,6 bis -2,4
0,1 M TBAPF ₆ /Aceton	Pt	+1,3 bis -2,5
0,1 M TBABr/CH ₃ CN	Pt	+0,1 bis -2,6

- ^{*)} Angaben für wäßrige Medien in [V vs. NHE], für organische Medien in [V vs. Fc⁺/Fc]. Die Grenzwerte hängen in organischen Medien sehr stark vom Wassergehalt des Lösungsmittels ab; angegeben sind hier die gemessenen Maximalwerte.

Alle Potentiale werden gegen die beiden oben genannten Referenzelektroden gemessen. Die Angabe der Potentialwerte erfolgt für Messungen in wäßrigem Medium gegen die Normalwasserstoff-Elektrode (NHE) ($E^{\circ}(\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{ges.KCl}) = +0,2$ V vs. NHE) und für

Messungen in organischem Medium gegen das Standardpotential $E^0(\text{Fc}^+/\text{Fc})$. Die folgende Tabelle zeigt die in dieser Arbeit benutzten Referenzpotentiale des Redoxpaares Fc^+/Fc (Ferrocinium/-Ferrocen) bei verschiedenen Lösungsmitteln unter Verwendung von TBAPF_6 als Leitsalz und der o. g. Referenzelektrode:

Referenzpotentiale Fc^+/Fc für verschiedene Lösungsmittel

Lösungsmittel	$E^0(\text{Fc}^+/\text{Fc})$ in [V vs. RE]
Acetonitril	+0,53
Dichlormethan	+0,41
Aceton	+0,64

Es sei erwähnt, daß diese angegebenen Werte in Abhängigkeit von Arbeitselektrode, Leitsalz und Temperatur mit einem Fehler von $\pm 0,01$ V behaftet sind. Um einen Vergleich der Potentialwerte aus Messungen in wäßrigen und organischen Medien zu ermöglichen, kann laut GAGNÉ ^[88] ein Potential von $E\{\text{Fc}^+/\text{Fc}\} = +0,4$ V vs. NHE angenommen werden. Hier beträgt die Ungenauigkeit für den Potentialwert etwa $\pm 0,05$ V ^[230].

Die Diskussionen der cyclovoltammetrischen Messungen finden sich im theoretischen Teil dieser Arbeit. Die Potentialwerte sind als Charakterisierungsgrößen im experimentellen Teil bei jeder beschriebenen Verbindung aufgeführt. Dabei werden für die jeweiligen Meßbedingungen folgende Abkürzungen verwendet:

Verwendete Abkürzungen der CV-Meßbedingungen

- O organisches Medium; d. h. Leitsalz TBAPF₆ und Referenzelektrode {Ag/AgCl/ges.LiCl(EtOH)}
- W wäßriges Medium; d. h. Lösungsmittel tridest. Wasser und Referenzelektrode {Ag/AgCl/ges.KCl}
- A Lösungsmittel Acetonitril
- B Lösungsmittel Aceton
- C Lösungsmittel Dichlormethan
- 1 Arbeitselektrode Platin
- 2 Arbeitselektrode Gold
- 3 Arbeitselektrode Quecksilber
- I Leitsalz Natriumchlorid
- II Leitsalz Lithiumperchlorat

6.4.2 Coulometrie

Die coulometrischen Messungen wurden mit dem Potentiostat/Galvanostat PAR M 173 (mit Modul M 179) durchgeführt. Die Strom-Zeit-Kurven wurden mit dem XY-Schreiber BD 90 der Firma Kipp & Zonen aufgezeichnet. Die verwendete Drei-Elektroden-Anordnung bestand aus einer Quecksilber-Pool- oder einer Platinnetz-Arbeitselektrode, einer Platinblech-Gegenelektrode und einer Ag/AgCl-Referenzelektrode (wie im Abschnitt "Cyclische Voltammetrie" beschrieben). Die Gegenelektrode tauchte während der Messung in eine Leitsalzlösung, die durch ein Diaphragma von der Probenlösung getrennt war.

Die coulometrischen Messungen wurden folgendermaßen durchgeführt: 25 mL Leitsalzlösung werden nach 15 min Spülen mit Argon etwa 1 h bei konstantem Potential elektrolysiert. Dann werden etwa 10^{-5} mol Komplexprobe zugegeben und der Vorgang unter identischen Bedingungen wiederholt. Bei Erreichen eines konstanten Grundstroms (nach etwa 2 h) wird die Messung beendet und die Ladungsmenge Q_{ges} am Galvanostaten abgelesen. Aus der Strom-Spannungs-Kurve läßt sich mit Hilfe der Empfindlich-

keitseinstellungen am Schreiber und am Potentiostaten der Grundstrom I_0 bestimmen und mit

$$Q_{\text{korr}} = I_0 \cdot t \quad (t = \text{Elektrolysezeit in [s]}; I_0 \text{ in [A]})$$

die entsprechende Ladungsmenge berechnen. Durch die Gleichung

$$Q_{\text{ist}} = Q_{\text{ges}} - Q_{\text{korr}}$$

ist nun die Ladungsmenge bekannt, die aufgrund der Elektrolyse des Komplexes auftritt, und über die Beziehung

$$Q_{\text{ist}} = n \cdot F \cdot z = (m/M) \cdot F \cdot z$$

mit: n = Stoffmenge in [mol]

$$F = \text{FARADAY-Konstante} = 96490 \text{ [C/mol]}$$

$$z = \text{Anzahl der Elektronenübergänge}$$

läßt sich bei bekanntem Molekulargewicht M und eingewogener Stoffmenge m die Anzahl der bei der Elektrodenreaktion übertragenen Elektronen pro Formeleinheit berechnen.

6.5 Durchführung spektroskopischer Messungen

6.5.1 Infrarotspektren (IR)

Die IR-Spektren wurden mit einem Spektrometer des Typs Beckman Acculab 10 im Bereich zwischen 4000 und 300 cm^{-1} aufgenommen. Dazu wurde die zu untersuchende Substanz (etwa 3 mg) mit etwa 1 g Kaliumbromid verrieben und zu einer Tablette gepreßt. Die Aufnahme erfolgte gegen einen Preßling aus reinem KBr. In Kapitel 7 wird eine Auswahl der IR-Spektren abgebildet. Die Anionen-Banden werden in der folgenden Tabelle ^(231,232) zugeordnet:

Absorptionsbanden einiger Anionen

Anion	Wellenzahlen [cm^{-1}]
ClO_4^-	1170-1040 (vs/sh), 640-610 (s)
PF_6^-	880-770 (vs/sh), 560-540 (s)
BF_4^-	1170-960 (vs/sh), 670-660 (s)
NO_3^-	2400 (w), 1900-1700 (w), 1390 (vs)
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	1300-1250 (vs/sh), 1130 (w), 1060-1040 (s), 720-670 (s), 590 (m), 560 (m)

Abkürzungen:

vs = sehr stark / s = stark / m = mittel / w = schwach
sh = scharf

Die Zuordnungen gelten für den Fall, daß die Anionen nicht koordinativ am Metallzentrum gebunden sind.

6.5.2 Elektronenanregungsspektren (UV/VIS/NIR)

Zur Aufnahme der Lösungsspektren wurden ein Perkin-Elmer Lambda 9 UV/VIS/NIR-Spektrometer im Wellenlängenbereich zwischen 200 und 1300 nm und ein Spektralphotometer Unicam SP 8-100 im Bereich zwischen 200 und 800 nm benutzt.

Die Festkörper-Reflexionspektren wurden mit dem Lambda 9 Spektrometer aufgenommen. Dazu wurde eine 60 mm Reflexionskugel in den Strahlengang gebracht und die Probe als KBr-Preßling oder Verreibung auf Tesa-Film gegen einen Bariumsulfat-Referenz-Weißstandard vermessen.

Die UV/VIS-Daten sind im experimentellen Teil bei den jeweiligen Verbindungen aufgeführt und werden im Kapitel 3 dieser Arbeit diskutiert.

6.5.3 Kernresonanzspektren (NMR)

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem Varian T60, einem Bruker WP80 (Grundfrequenz 80,13 MHz) sowie einem Bruker AM400 (Grundfrequenz 400,13 MHz) NMR-Spektrometer aufgenommen. Man löst dazu in einem NMR-Röhrchen von 5 mm Durchmesser etwa 5 mg der zu untersuchenden Substanz in etwa 0,5 mL deuteriertem Lösungsmittel. Bei Verwendung organischer Lösungsmittel wurde TMS (Tetramethylsilan) als interner Standard zugegeben. Die Angaben der chemischen Verschiebung bei der Verwendung des Lösungsmittels D_2O beziehen sich auf das HDO-Signal ($\delta = 4,67$ ppm).

Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit dem Bruker AM400 Spektrometer (Grundfrequenz 100,61 MHz) aufgenommen. Als externer Standard diente t-Butanol.

Die ^{59}Co -NMR-Spektren wurden mit demselben Spektrometer bei einer Grundfrequenz von 94,94 MHz aufgenommen. Etwa 50 mg der jeweiligen Kobaltkomplex-Probe werden in 3 mL eines $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ -Gemischs (2:1) gelöst und in ein NMR-Röhrchen mit einem Durchmesser von 10 mm gefüllt. Alle Angaben zur chemischen Verschiebung beziehen sich auf den externen Standard Kaliumhexacyanocobaltat(III) $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ (0 ppm).

Die Meßdaten sind im experimentellen Teil dieser Arbeit bei den jeweiligen Verbindungen aufgeführt und werden gegebenenfalls im Kapitel 3 ausführlicher diskutiert.

6.5.4 Elektronenspinresonanzspektren (EPR)

Die EPR-Messungen der beiden Komplexe $[\text{Co}(\text{TTCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Cu}(\text{TTCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ sowie des Komplexes $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2](\text{PF}_6)_3$ wurden von Herrn Prof. Dr. D. REINEN, Herrn Dr. A. OZAROWSKI und Herrn Dr. H. STRATEMEIER, Philipps-Universität Marburg, mit einem Varian E 15 Spektrometer in einem Temperaturbereich von 4 - 298 K durchgeführt [74,77] .

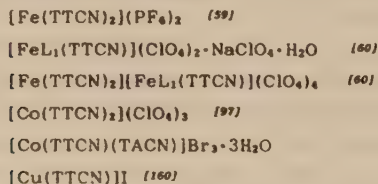
6.5.5 Mößbauer-Spektren

Die Aufnahme der Mößbauer-Spektren der Komplexe $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2](\text{PF}_6)_3$ erfolgte durch Herrn Prof. Dr. A. X. TRAUTWEIN und Herrn E. BILL, Universität Lübeck [60] .

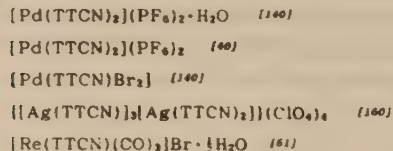
6.5.6 Röntgenstrukturanalysen

Dankenswerterweise konnte die röntgenographische Bestimmung der Struktur einiger dargestellter Komplexe an verschiedenen chemischen Instituten erfolgen.

Die Lösung der Röntgenstrukturen der Verbindungen



erfolgte durch Herrn Prof. Dr. J. WEISS und Herrn Dr. B. NUBER, Universität Heidelberg. Die Kristalle der Komplexe



wurden von Herrn Prof. Dr. C. KRÜGER, Frau Dr. E. RAABE und Herrn Dr. Y. TSAY und Herrn S. DRÜEKE am Max-Planck-Institut für Kohleforschung, Mülheim a. d. Ruhr, röntgenstrukturanalytisch untersucht. Die Röntgenstruktur der Verbindung



wurde von Herrn Prof. Dr. M. SCHRÖDER und Mitarbeitern, Universität Edinburgh, Schottland, ermöglicht und durchgeführt.

6.6 Durchführung der magnetischen Messungen

Die magnetischen Suszeptibilitäten der pulverförmigen Komplexproben wurden mit einer Magnetwaage nach dem FARADAY-Prinzip im Temperaturbereich zwischen 98 und 293 K ermittelt. Dazu wurden eine elektronische Mikrowaage Sartorius 7085 011, ein Magnet Bruker B-E 1088 und eine kontinuierlich regelbare Temperatureinheit B-VT-1000 verwendet. Die Auswertung der magnetischen Messungen erfolgte mit Hilfe eines Computerprogramms von Herrn R. HARTUNG auf einem Tandon PC AT Computer. Diamagnetische Korrekturen für Liganden, Metalle und Anionen wurden dabei berücksichtigt ⁽²²⁴⁾.

Die Bestimmung des magnetischen Moments von Probenlösungen erfolgten NMR-spektroskopisch ⁽²²⁵⁾. In ein mit Probenlösung gefülltes NMR-Röhrchen wird ein geschlossenes und mit reinem Lösungsmittel gefülltes Markröhrchen gegeben und ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen. Wegen des Paramagnetismus der Probe erhält man zwei Signale für das Lösungsmittel, aus deren unterschiedlicher chemischer Verschiebung man mit den folgenden Gleichungen das magnetische Moment der Probe bei der Meßtemperatur errechnen kann:

$$X_g = (3 \cdot \delta f) / (2\pi \cdot f \cdot m) + X_0$$

mit: X_g = Grammsuszeptibilität [cm^3/g]

δf = Differenz der chem. Verschiebung des LM [Hz]

f = Betriebsfrequenz des Spektrometers [Hz]

m = Einwaage der Probe [g/mL]

X_0 = Grammsuszeptibilität des LM [cm^3/g]

$$X_M = X_g \cdot M$$

mit: M = Molekulargewicht der Probe [g/mol]

$$\mu_{\text{eff}} = 2,828 \cdot (X_M \cdot T)^{1/2}$$

mit: T = Meßtemperatur [K]

6.7 Durchführung kinetischer Messungen

Die kinetischen Untersuchungen erfolgten mit einer von Herrn Dr. P. CHAUDHURI konstruierten stopped-flow-Apparatur am Lehrstuhl Anorganische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum. Die Meßdaten wurden mit einem Transient Recorder Datalab DL 905 und einem Oszillographen Tektronix S103N aufgenommen und mit Hilfe eines on-line betriebenen Commodore VC 64 Computers ausgewertet. Hierzu diente ein von Herrn Dr. D. VENTUR entwickeltes Programm [112]. Zur Thermostatierung wurde ein Lauda TUK 30D und ein Haake KT64 Kryostat benutzt (Genauigkeit $\pm 0,1^\circ\text{C}$).

Die NMR-kinetischen Messungen wurden am Lehrstuhl Analytische Chemie der Ruhr-Universität Bochum mit einem Bruker WP80-Spektrometer mit Temperiereinheit (Genauigkeit $\pm 1^\circ\text{C}$) durchgeführt.

Die Pulsradiolyse-Experimente konnten unter Anleitung von Herrn Dr. S. STEENKEN mit einem 3 MeV van de Graaff-Beschleuniger [221] am Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mülheim an der Ruhr, durchgeführt werden.

6.8 Durchführung der Elementaranalysen

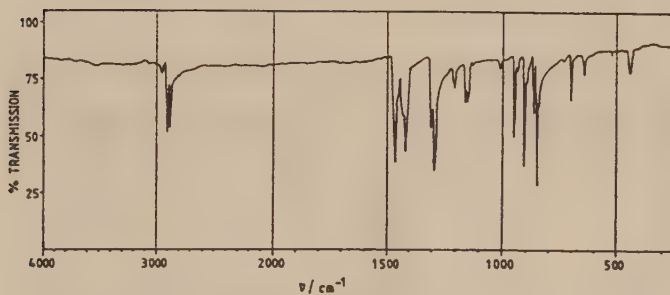
Die Gehaltsbestimmungen der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel sowie der Halogene wurden im Mikroanalytischen Labor Beller, Göttingen, und zum Teil im Mikroanalytischen Labor des Lehrstuhls Anorganische Chemie II, Ruhr-Universität Bochum, durchgeführt.

Der Kobaltgehalt wurde nach Hartkamp ^[234] photometrisch als Bis-pyridin-2,6-dicarboxylato-kobalt(III) bestimmt. Zuvor wurde die kobalthaltige Probe mit konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen.

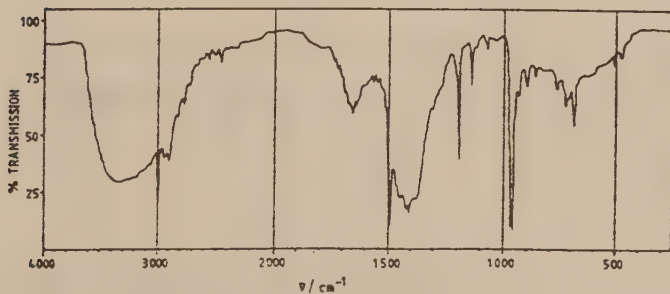
Die Perchlorat-Bestimmung erfolgte gravimetrisch als Tetraphenylarsonium-perchlorat ^[235] .

7 Abbildung der IR-Spektren

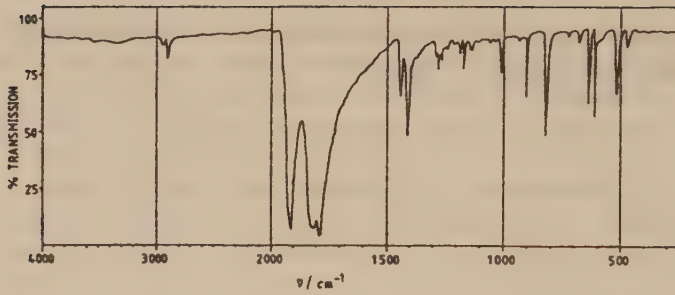
Auf den folgenden Seiten sind die IR-Spektren einiger dargestellter Verbindungen wiedergegeben.



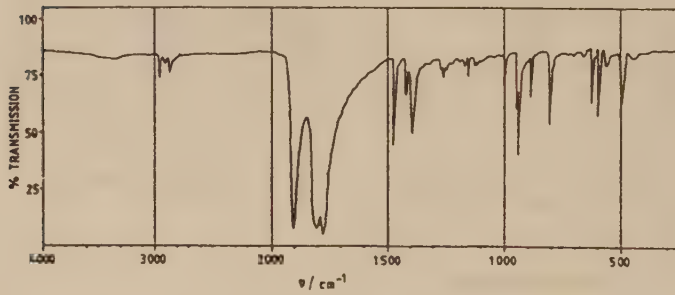
1,4,7-Trithiacyclononan



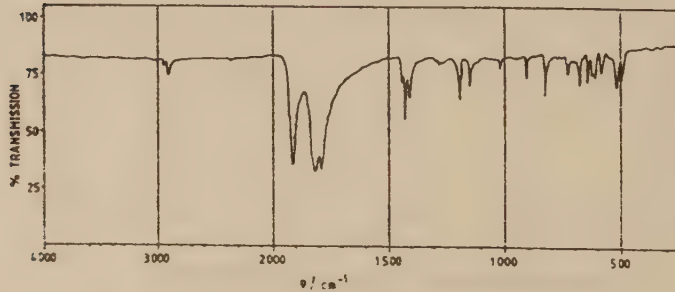
Bis(tetramethylammonium)-3-thia-1,5-pentandithiolat



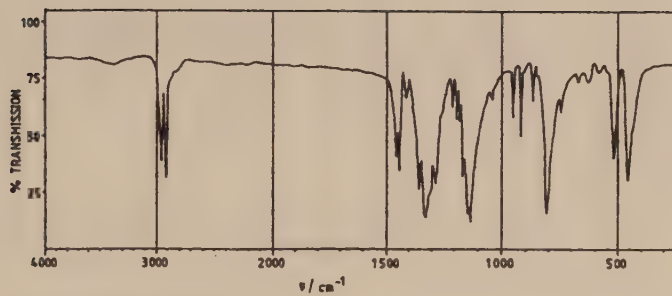
$[\text{Mo}(\text{TTCN})(\text{CO})_3]$ (sauber)



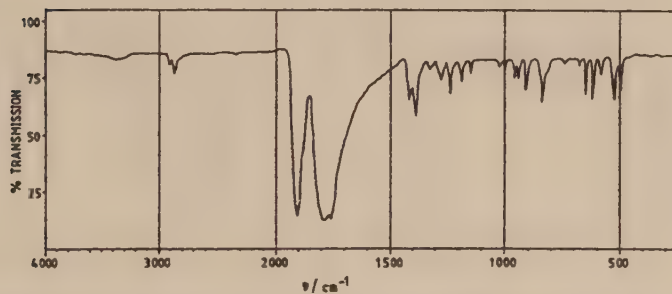
$[\text{Mo}(\text{TTCN})(\text{CO})_3]$ (verunreinigt mit $[\text{Me}_4\text{N}]\text{Br}$)



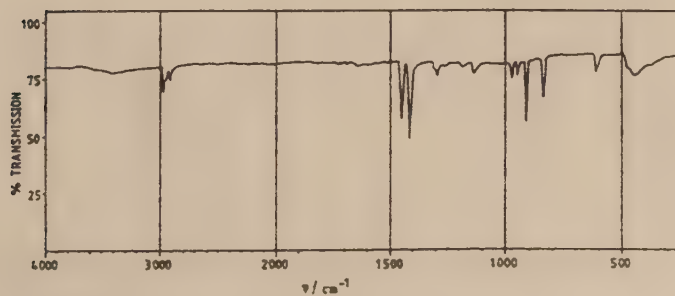
$[\text{Mo}(\text{TTCN})\text{HCO}]_3$ (verunreinigt mit Polymerprodukten)



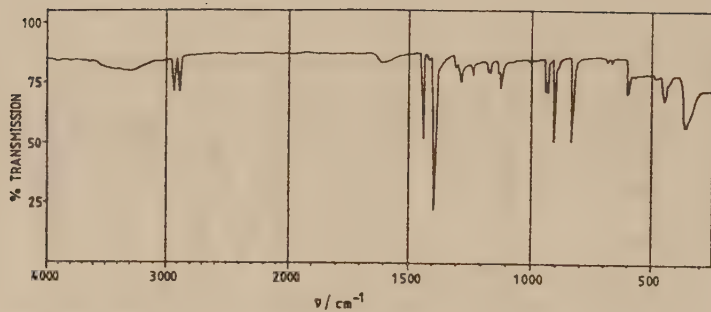
1,4,7-Trisulfoncyclononan



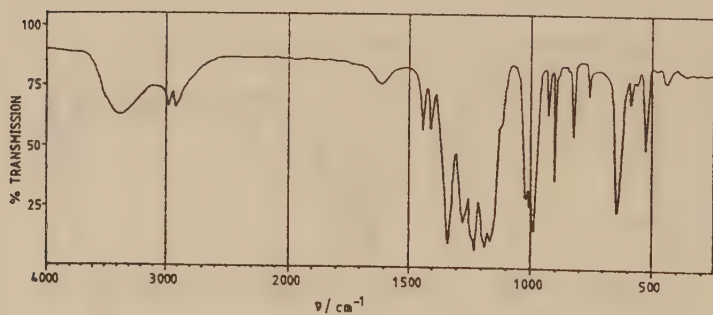
1,5,8-Trithiacyclodekan-Molybdän(0)-tricarbonyl



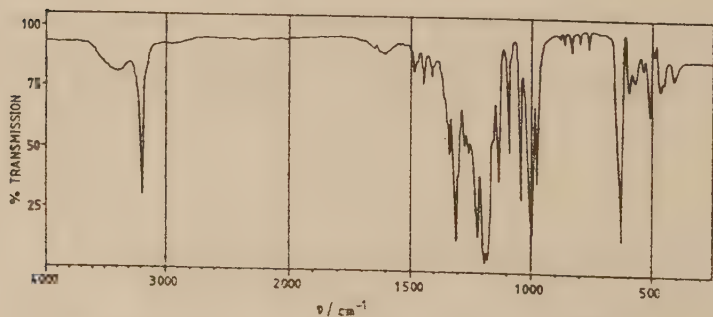
[V(TTCN)Cl₃]



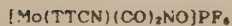
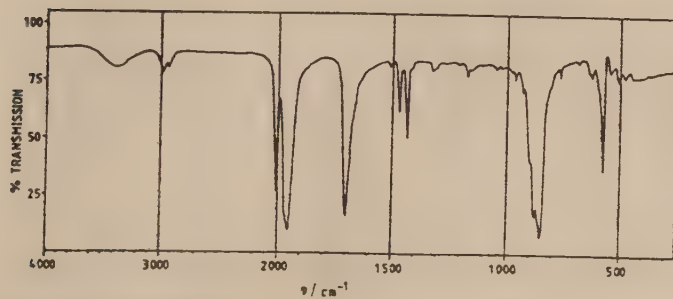
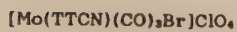
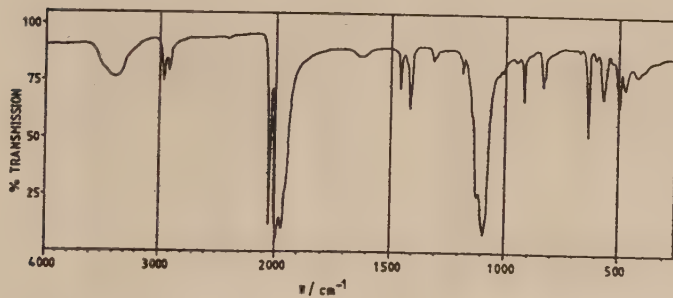
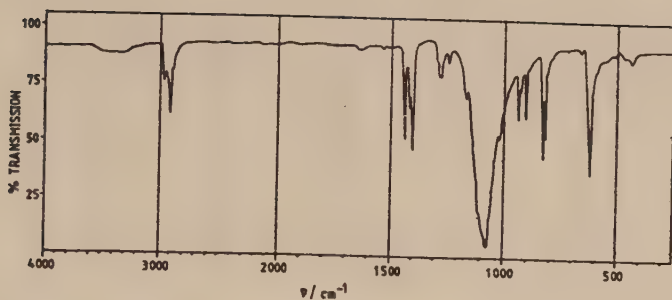
$[\text{Cr}(\text{TTCN})\text{Cl}_3]$

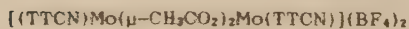
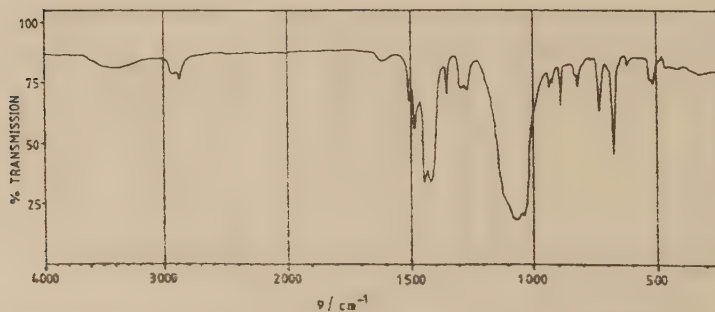
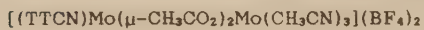
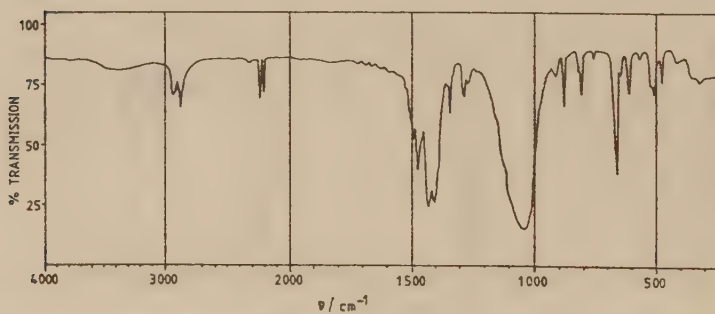
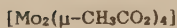
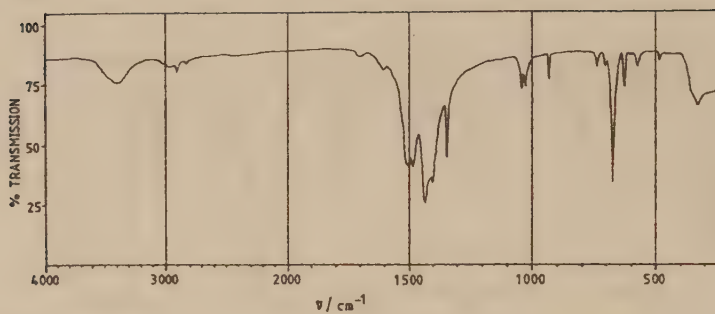


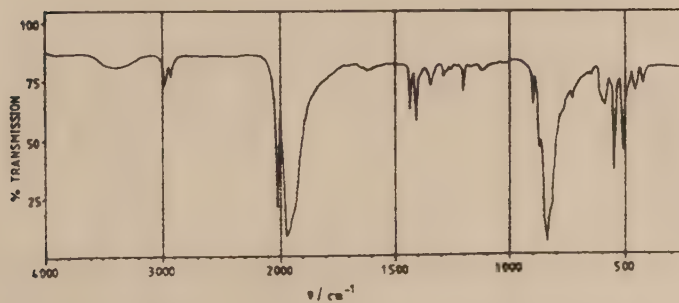
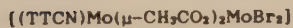
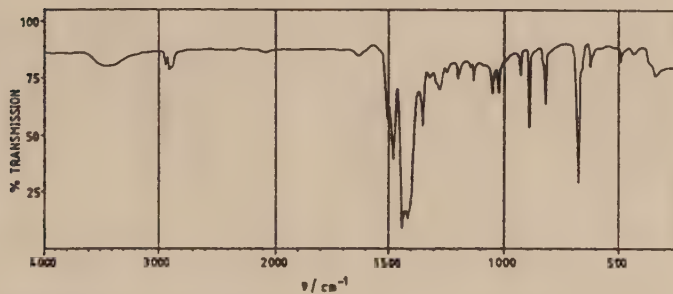
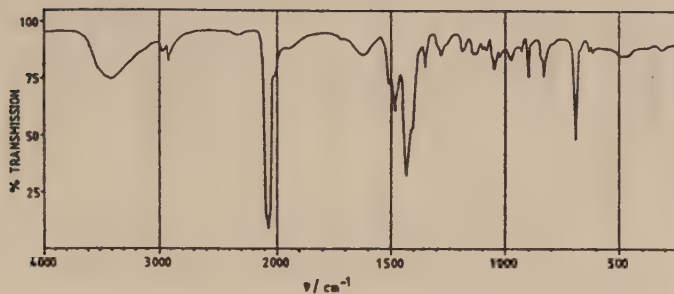
$[\text{Cr}(\text{TTCN})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3]$

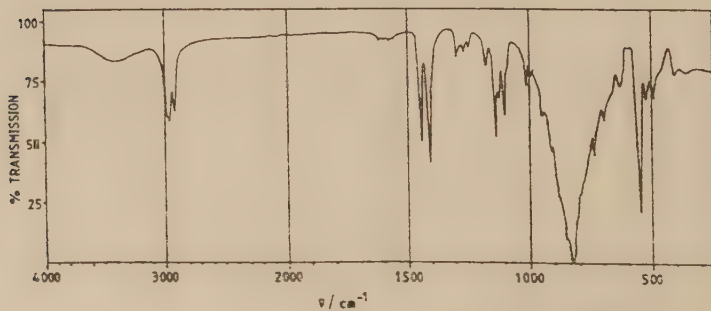
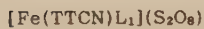
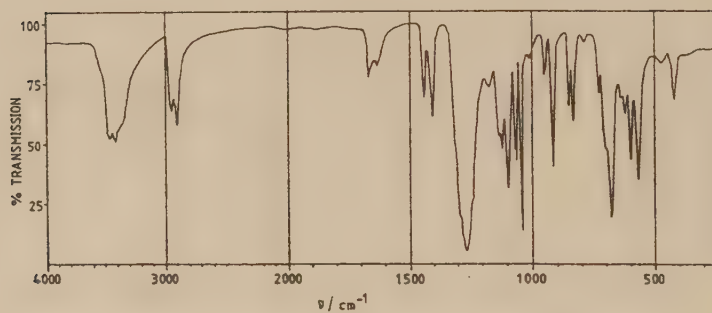
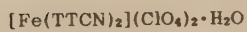
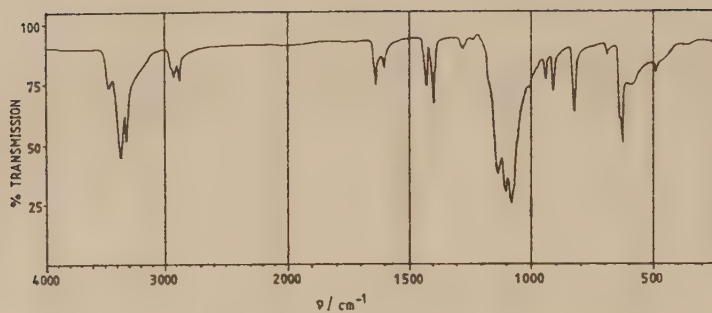


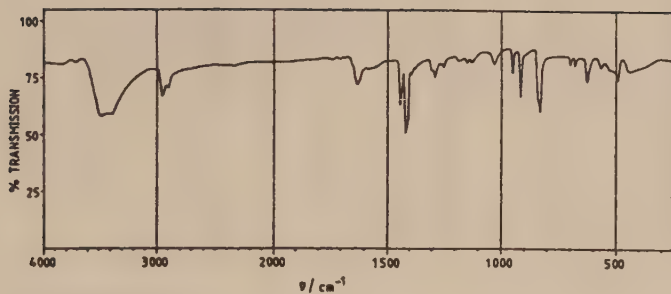
$[\text{Cr}(\text{TACN})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3]$



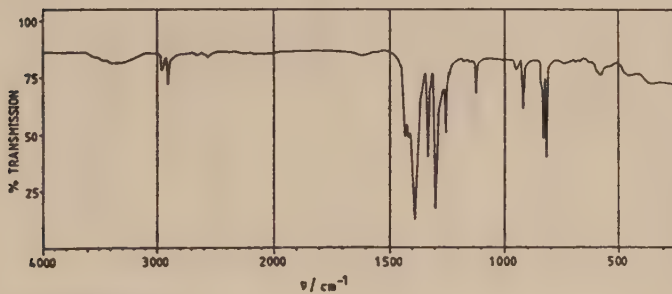




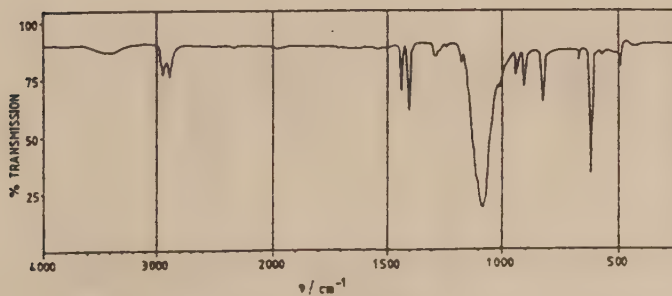




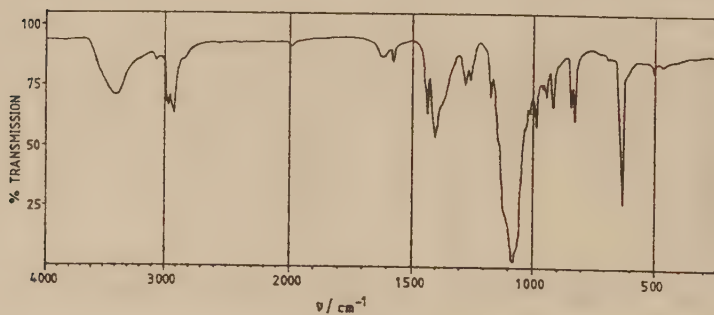
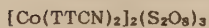
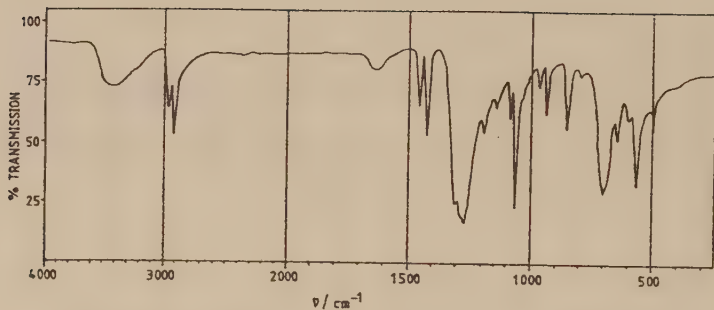
$[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$



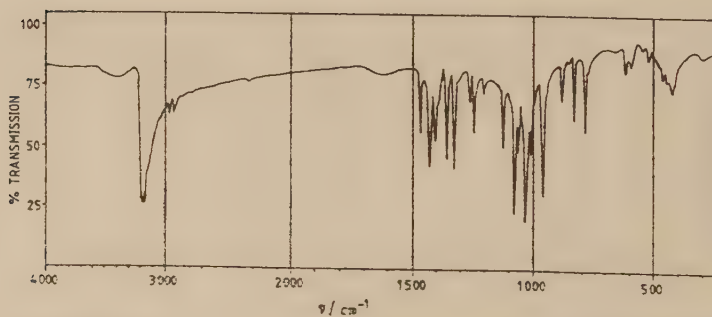
$[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{NO}_2)_3]$

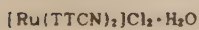
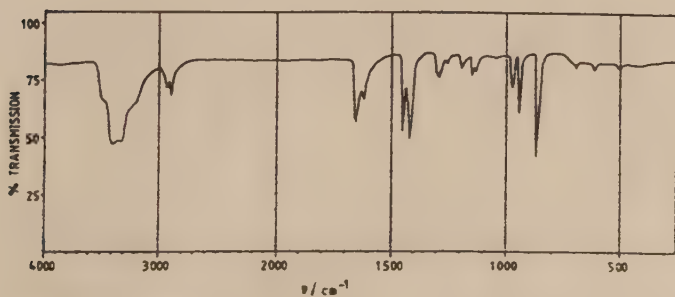
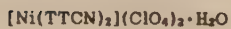
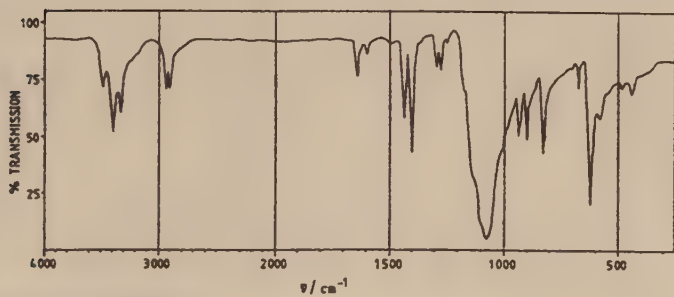
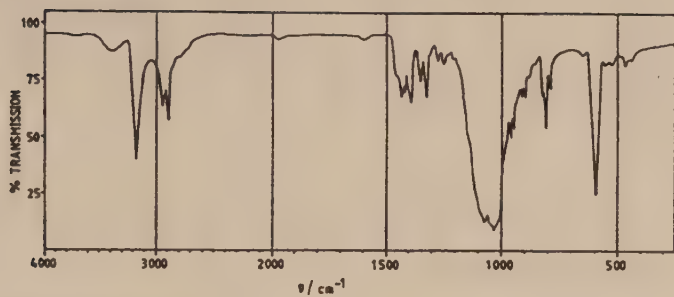


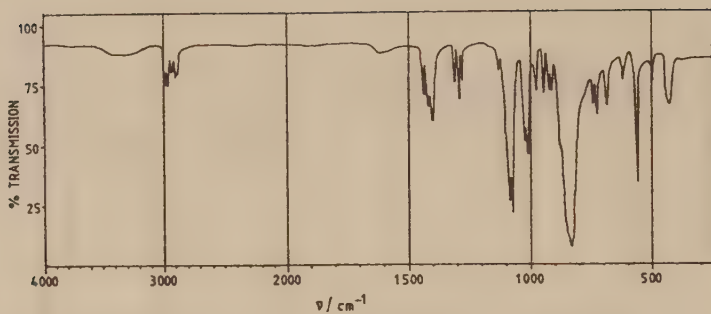
$[\text{Co}(\text{TTCN})_2](\text{ClO}_4)_3$



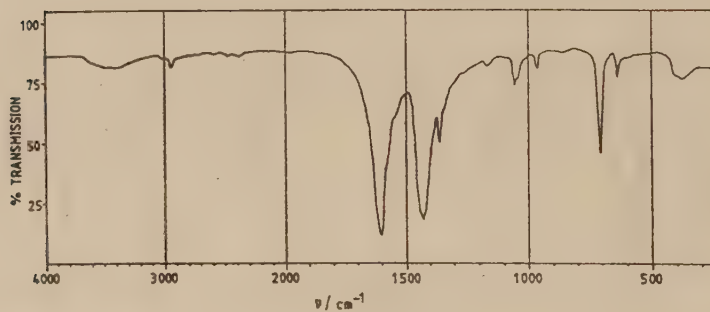
Co/grün



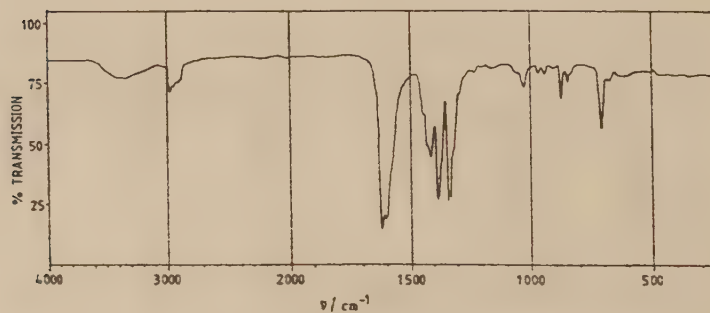




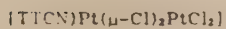
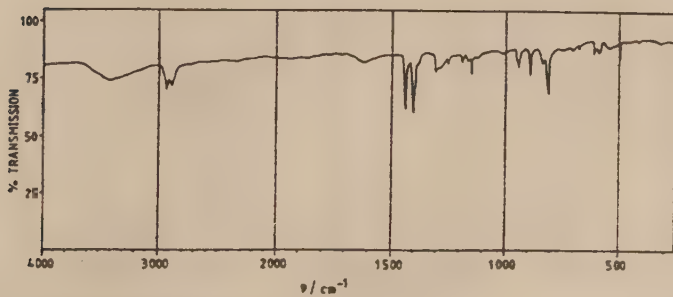
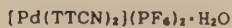
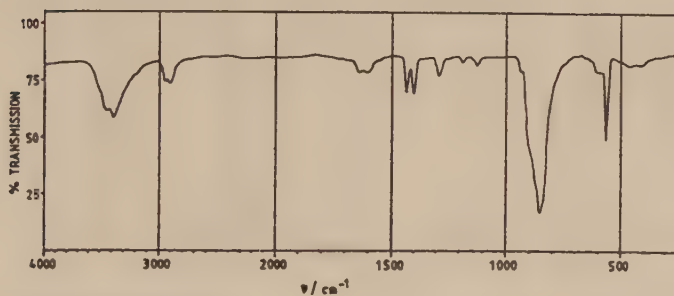
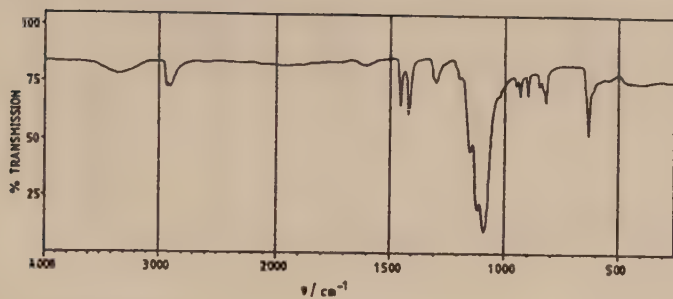
$[\text{Ru}(\text{TTCN})(\text{DMSO})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$

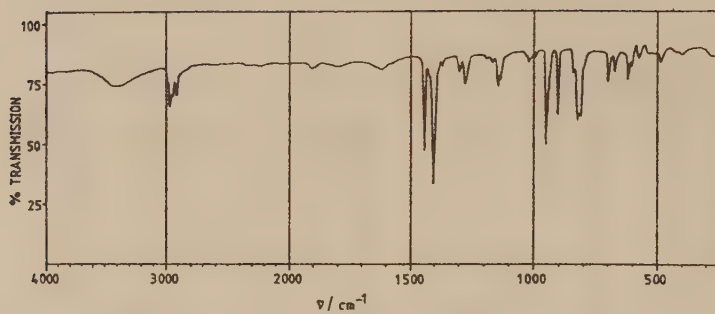


$\{\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\}_3$

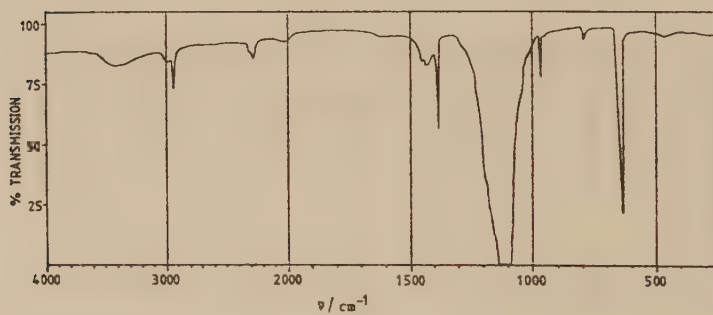


$\{\text{Pd}(\text{TTCN})(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\}$

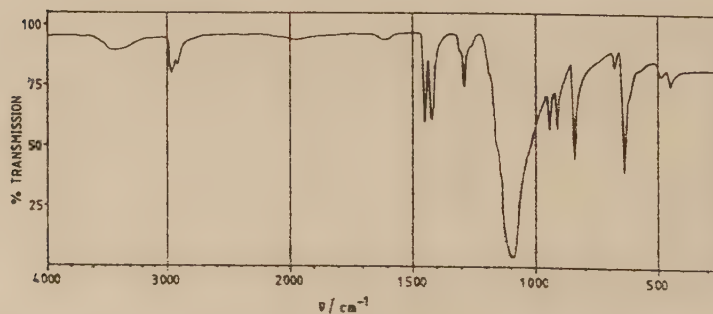




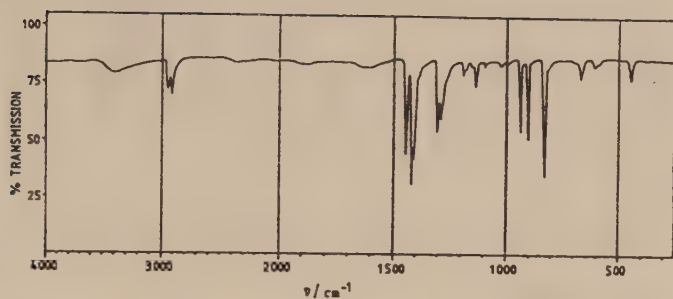
$[\text{Cu}(\text{TTCN})\text{Cl}_2]$



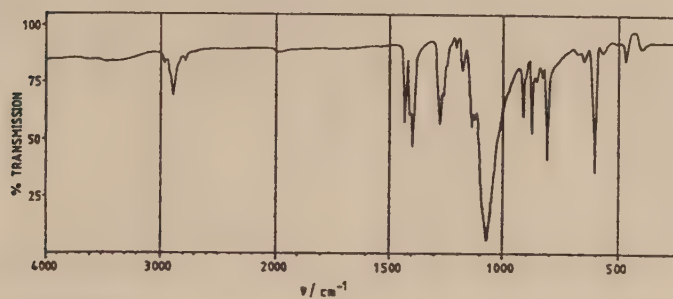
$[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$



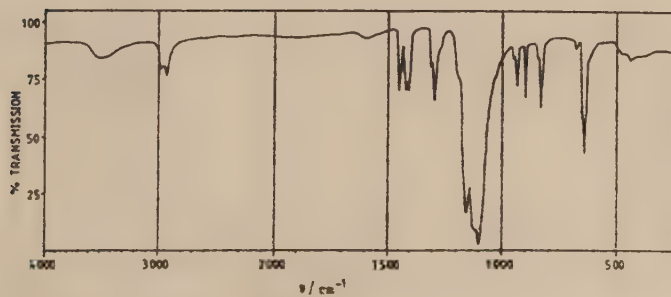
$[\text{Cu}(\text{TTCN})]_n(\text{ClO}_4)_n$



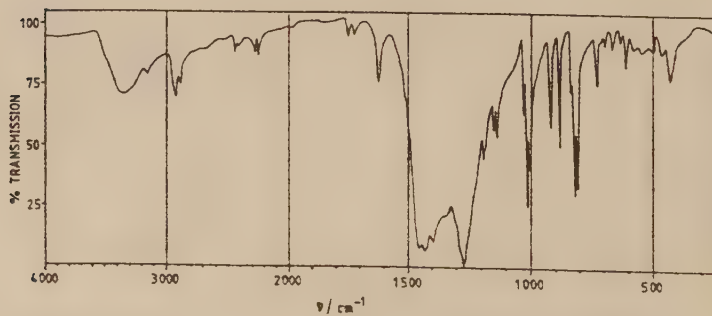
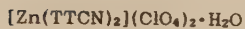
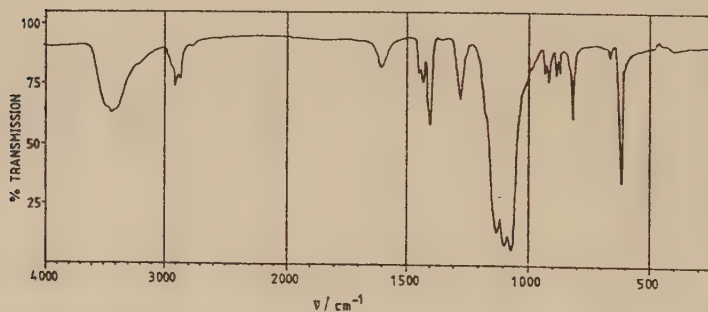
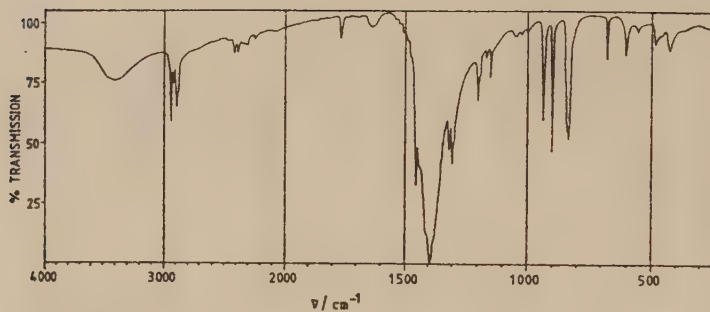
$[\text{Cu}(\text{TTCN})\text{I}]$

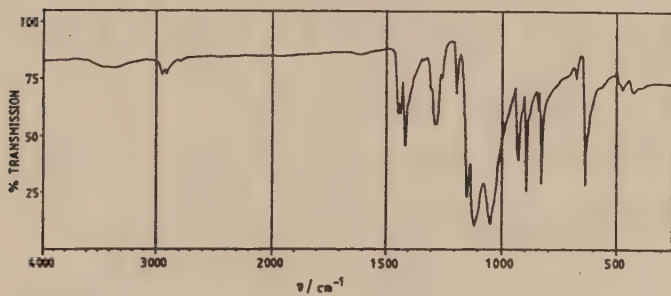
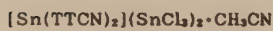
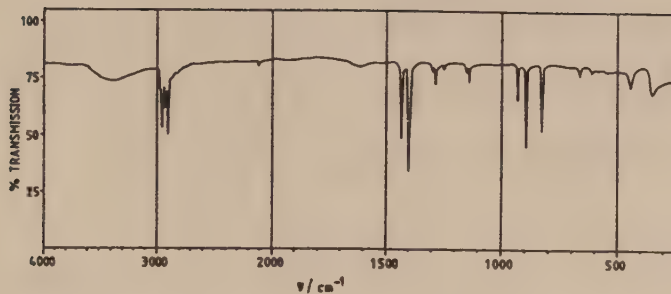


$[\text{Ag}(\text{TTCN})_2]\text{ClO}_4$



$([\text{Ag}(\text{TTCN})]_3[\text{Ag}(\text{TTCN})_2])(\text{ClO}_4)_4$





8 Literaturverzeichnis

- [1] C. G. KUEHN, S. S. ISIED,
Progr. Inorg. Chem. 27, 153 (1979)
- [2] E. DEUTSCH, M. J. ROOT, D. L. NOSCO,
Adv. Inorg. Bioinorg. Mech. 1, 269 (1982)
- [3] F. A. COTTON, G. WILKINSON, "Anorganische Chemie",
4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1982
- [4] A. F. HOLLEMAN, E. WIBERG, "Lehrbuch der Anorganischen
Chemie", de Gruyter, Berlin, 1976
- [5] S. G. MURRAY, F. R. HARTLEY, *Chem. Rev.* 81, 365 (1981)
- [6] S. E. LIVINGSTONE, *Quart. Rev. (London)* 19, 386 (1965)
- [7] R. S. GLASS, G. S. WILSON, W. N. SETZER,
J. Amer. Chem. Soc. 102, 5068 (1980)
- [8] W. N. SETZER, B. R. COLEMAN, G. S. WILSON, R. S. GLASS,
Tetrahedron 37, 2743 (1981)
- [9] P. CHAUDHURI, K. WIEGHARDT,
Progr. Inorg. Chem. 35, 329 (1987)
- [10] M. NONOYAMA, T. ISHIDA, *Trans. Met. Chem.* 9, 367 (1984)
- [11] D. GERBER, P. CHONGSAWANGVIROD, A. K. LEUNG,
L. A. OCHRYMOWYCZ, *J. Org. Chem.* 42, 2644 (1977)
- [12] W. N. SETZER, C. A. OGLE, G. S. WILSON, R. S. GLASS,
Inorg. Chem. 22, 266 (1983)
- [13] R. S. GLASS, G. S. WILSON, W. N. SETZER,
J. Amer. Chem. Soc. 102, 5068 (1980)
- [14] W. N. SETZER, B. R. COLEMAN, G. S. WILSON, R. S. GLASS,
Tetrahedron 37, 2743 (1981)
- [15] S. C. RAWLE, G. A. ADMANS, S. R. COOPER, im Druck
- [16] M. T. ASHBY, D. L. LICHTENBERGER,
Inorg. Chem. 24, 636 (1985)
- [17] D. SELLMANN, L. ZAPF, *Angew. Chem.* 96, 799 (1984)
- [18] N. D. CHASTEEN, *Structure and Bonding* 53, Springer
Verlag, Berlin, 1983, S. 105

- [19] B. J. STRECKER, L. L. HOPKINS, "Biochemistry of the Essential Ultratrace Elements", E. Frieden, Plenum Press, New York, 1984, S. 239
- [20] J. P. FACKLER, *Inorg. Synth.* 21, Wiley, New York, 1982, S. 138
- [21] K. F. PURCELL, J. C. KOTZ, "Inorganic Chemistry", Saunders, London, 1977, S. 571
- [22] A. MÜLLER, *Chem. Ber.* 104, 461 (1971)
- [23] A. B. P. LEVER, "Inorganic Electronic Spectroscopy", 2nd Ed., Elsevier, Amsterdam 1984, S. 400
- [24] K. WIEGHARDT, M. KÖPPEN, *Inorg. Chem.* (1987), im Druck
- [25] S. G. MURRAY, F. R. HARTLEY, *Chem. Rev.* 81, 387 (1981)
- [26] J. P. COLLMAN, E. T. KITTLEMAN, *Inorg. Synth.* 8, 150 (1966)
- [27] N. E. DIXON, G. A. LAWRENCE, P. A. LAY, A. M. SARGESON, H. TAUBE, *Inorg. Synth.* 24, 243 (1986)
- [28] G. A. LAWRENCE, *Chem. Rev.* 86, 17 (1986)
- [29] S. G. MURRAY, F. R. HARTLEY, *Chem. Rev.* 81, 366 (1981)
- [30] J. HUGHES, G. R. WILLEY, *Inorg. Chim. Acta* 11, L25 (1974)
- [31] K. WIEGHARDT, W. SCHMIDT, W. HERRMANN, H.-J. KÜPPERS, *Inorg. Chem.* 22, 2953 (1983)
- [32] A. L. HALE, W. LEVASON, *J. C. S. Dalton Trans.* (1983), 2569
- [33] R. J. H. CLARK, G. NATILE, *Inorg. Chim. Acta* 4, 533 (1970)
- [34] R. G. CAVELL, W. BYERS, E. D. DAY, *Inorg. Chem.* 10, 2710 (1971)
- [35] C. K. JØRGENSEN, *Adv. Chem. Phys.* 5, 33 (1963)
- [36] P. J. MCCARTHY, M. T. VALA, *Mol. Spectr.* 25, 17 (1973)
- [37] L. R. GRAY, A. L. HALE, W. LEVASON, F. P. McCULLOUGH, M. WEBSTER, *J. C. S. Dalton Trans.* (1984), 47
- [38] J. E. HUEEY, "Inorganic Chemistry", 2nd Ed., New York, 1978, S. 71

- [39] K. V. RAJAGOPALAN, "Biochemistry of the Essential Ultra-trace Elements", E. Frieden, Plenum Press, New York 1984, S. 149
- [40] D. SELLMANN, L. ZAPF, *Angew. Chem.* 96, 799 (1984)
- [41] P. CHAUDHURI, K. WIEGHARDT, Y. H. TSAI, C. KRÜGER, *Inorg. Chem.* 23, 427 (1984)
- [42] G. BACKES-DAHMAN, Dissertation, Bochum 1984
- [43] R. S. NICHOLSON, I. SHAIN, *Anal. Chem.* 36, 706 (1964)
- [44] W. HERRMANN, Dissertation, Bochum 1984
- [45] W. S. TSANG, D. W. MEEK, A. WOJCICKI, *Inorg. Chem.* 7, 1263 (1968)
- [46] R. D. FELTHAM, J. H. ENEMARK, "Topics in Inorganic and Organometallic Chemistry", Vol. 12, 1981, S. 155
- [47] P. C. RAY, *J. Chem. Soc.* 123, 2174 (1923)
- [48] L. J. BELLAMY, "Ultrarotspektrum und chemische Konstitution", Steinkopff, Darmstadt 1966, S. 268
- [49] L. ZAPF, Dissertation, Erlangen 1985
- [50] F. A. COTTON, R. A. WALTON, "Multiple Bonds Between Metal Atoms", Wiley, New York, 1982
- [51] G. PIMBLETT, C. D. GARNER, W. CLEGG, *J. C. S. Dalton Trans.* (1986), 1257
- [52] D. M. COLLINS, F. A. COTTON, C. A. MURILLO, *Inorg. Chem.* 15, 1861 (1976)
- [53] P. AGASKAR, F. A. COTTON, *Inorg. Chim. Acta* 83, 33 (1984)
- [54] P. J. BLOWER, J. R. DILWORTH, *Coord. Chem. Rev.* 76, 121 (1987)
- [55] P. J. BLOWER, J. R. DILWORTH, J. P. HUTCHINSON, T. NICHOLSON, J. ZUBIETA, *J. C. S. Dalton Trans.* (1986), 1339
- [56] C. POMP, Dissertation, Bochum 1987
- [57] P. J. FITZPATRICK, Y. LE PAGE, I. S. BUTLER, *Acta Cryst. B* 37, 1052 (1981)
- [58] P. HOFFMANN, A. STEINHOFF, R. MATTES, *Z. Naturforsch.* 42b, 867 (1987)

- [59] K. WIEGHARDT, H.-J. KÜPPERS, J. WEISS,
Inorg. Chem. 24, 3067 (1985)
- [60] H.-J. KÜPPERS, K. WIEGHARDT, B. NUBER, J. WEISS,
E. BILL, A. X. TRAUTWEIN, *Inorg. Chem.* 26, 3762 (1987)
- [61] C. POMP, S. DRÜEKE, H.-J. KÜPPERS, K. WIEGHARDT,
C. KRÜGER, B. NUBER, J. WEISS, *Z. Naturforsch.* (1987),
im Druck
- [62] O. BAUMGARTNER, *Acta Cryst.* C42, 1723 (1986)
- [63] J. P. FACKLER, T. MOYER, J. A. COSTAMAGNA, R. LATORRE,
J. GRANIFO, *Inorg. Chem.* 26, 836 (1987)
- [64] D. SELLMANN, P. FRANK, *Angew. Chem.* 98, 1115 (1986)
- [65] S. C. RAWLE, T. J. SEWELL, S. R. COOPER,
Inorg. Chem. (1987), eingereicht
- [66] K. WIEGHARDT, unveröffentlichte Ergebnisse
- [67] J. C. DABROWIAK, P. H. MERRELL, D. H. BUSCH,
Inorg. Chem. 9, 1979 (1972)
- [68] B. N. FIGGIS, J. LEWIS, *Prog. Inorg. Chem.* 6, 37 (1964)
- [69] A. B. P. LEVER, "Inorganic Electronic Spectroscopy",
2nd Ed., Elsevier, Amsterdam, 1984, S. 452
- [70] P. GÜTLICH, R. LINK, A. X. TRAUTWEIN, "Mößbauer Spec-
troscopy in Transition Metal Chemistry", Springer, Heidel-
berg 1978
- [71] A. X. TRAUTWEIN, Y. MAEDA, F. E. HARRIS, P. FORMANEK,
Theor. Chim. Acta 36, 67 (1974)
- [72] A. X. TRAUTWEIN, F. E. HARRIS, S. K. DATE, R. RÄSCHKE,
J. Magn. Mat. 12, 176 (1979)
- [73] J. C. A. BOEYENS, A. G. S. FORBES, R. D. HANCOCK,
K. WIEGHARDT, *Inorg. Chem.* 24, 2926 (1985)
- [74] D. REINEN, H. STRATEMEIER, Marburg, persönliche Mittei-
lung
- [75] J. A. DAVIES, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 24, 115 (1981)
- [76] H. DUDDECK, U. KOREK, D. ROSENBAUM, J. DRABOWICZ,
Magn. Res. Chem. 24, 792 (1986)

- [77] D. REINEN, A. OZAROWSKI, B. JAKOB, H. STRATEMEIER,
I. TOLKSDORF, K. WIEGHARDT,
Inorg. Chem. (1987), im Druck
- [78] G. G. SCHLESSINGER, *Gannon Coll. Chem. J.* 2, 14 (1965)
- [79] P. H. CRAYTON, *Inorg. Synth.* 7, 211 (1963)
- [80] A. R. GAINSFORD, D. A. HOUSE,
J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 688 (1970)
- [81] K. WIEGHARDT, W. SCHMIDT, B. NUBER, J. WEISS,
Chem. Ber. 112, 2220 (1979)
- [82] K. NAKAMOTO, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic
and Coordination Compounds", 3rd Ed., Wiley, New York,
1978, S. 344
- [83] D. S. C. BLACK, I. A. McLEAN,
Aust. J. Chem. 24, 1401 (1971)
- [84] J. A. R. HARTMANN, E. J. HINTSA, S. R. COOPER,
J. Amer. Chem. Soc. 108, 1208 (1986)
- [85] J. EVANS, *J. Chem. Soc.* (1959), 2003
- [86] C. M. THORNE, S. C. RAWLE, G. A. ADMANS, S. R. COOPER,
J. C. S. Chem. Comm. (1987), 306
- [87] G. S. WILSON, D. D. SWANSON, R. S. GLASS,
Inorg. Chem. 25, 3827 (1986)
- [88] R. R. GAGNÉ, C. A. KOVAL, G. C. LISENSKY,
Inorg. Chem. 19, 2855 (1980)
- [89] A. B. P. LEVER, "Inorganic Electronic Spectroscopy",
2nd Ed., Elsevier, Amsterdam, 1984, S. 507
- [90] N. TANAKA, Y. SATO, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 41, 2059 (1968)
- [91] G. M. WAIND, B. MARTIN,
J. Inorg. Nucl. Chem. 8, 551 (1958)
- [92] N. MAKI, M. YAMAGAMI, H. ITATANI,
J. Amer. Chem. Soc. 86, 514 (1964)
- [93] T. ZHU, C. H. SU, B. K. LEMKE, L. J. WILSON,
K. M. KADISH, *Inorg. Chem.* 22, 2527 (1983)
- [94] C. W. G. ANSELL, J. LEWIS, M. C. LIPROT,
P. R. RAITBY, M. SCHRÖDER,
J. C. S. Dalton Trans. (1982), 1593

- [95] F. A. COTTON, G. WILKINSON, "Anorganische Chemie", 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1982, S. 642
- [96] J. VASILEVSKIS, D. L. OLSON, *Inorg. Chem.* 10, 1228 (1971)
- [97] H.-J. KÜPPERS, A. NEVES, C. POMP, D. VENTUR, K. WIEGHARDT, B. NUBER, J. WEISS, *Inorg. Chem.* 25, 2400 (1986)
- [98] A. WEISS, H. WITTE, "Magnetochemie", Verlag Chemie, Weinheim, 1973, S. 175
- [99] D. K. LAVALLEE, M. D. BAUGHMAN, M. P. PHILLIPS, *J. Amer. Chem. Soc.* 99, 718 (1977)
- [100] A. M. BOND, R. COLTON, J. E. MOIR, D. R. PAGE, *Inorg. Chem.* 24, 1298 (1985)
- [101] A. YAMASAKI, F. YAJIMA, S. FUJIWARA, *Inorg. Chim. Acta* 2, 39 (1968)
- [102] L. R. GAHAN, T. W. HAMBLEY, A. M. SARGESON, M. R. SNOW, *Inorg. Chem.* 21, 2699 (1982)
- [103] T. W. HAMBLEY, L. R. GAHAN, *Acta Cryst.* C42, 1322 (1986)
- [104] M. R. BENDALL, D. M. DODDRELL, *Aust. J. Chem.* 31, 1141 (1978)
- [105] R. K. HARRIS, R. J. MORROW, *J. C. S. Faraday Trans.* 80, 3071 (1984)
- [106] L. R. GAHAN, G. A. LAWRENCE, A. M. SARGESON, *Inorg. Chem.* 23, 4369 (1984)
- [107] M. MIKAMI, R. KURODA, M. KONNO, Y. SAITO, *Acta Cryst.* B33, 1485 (1977)
- [108] R. C. ELDER, G. J. KENNARD, M. D. PAYNE, E. DEUTSCH, *Inorg. Chem.* 17, 1296 (1978)
- [109] I. TOLKSDORF, Dissertation, Bochum 1984
- [110] J. W. EMSLEY, J. FEENEY, L. H. SUTCLIFFE, "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Pergamon Press, 1966, S. 1078
- [111] J. S. GRIFFITH, L. E. ORGEL, *Trans. Farad. Soc.* 53, 601 (1957)
- [112] D. VENTUR, Dissertation, Bochum 1985
- [113] R. L. MARTIN, A. H. WHITE, *Nature* 223, 396 (1969)

- (1114) N. JURANIC, M. B. CELAP, D. VUCELIC, M. J. MALINAR,
P. N. RADIVOJSA, *J. Magn. Res.* 35, 319 (1979).
- (1115) S. FUJIIWARA, F. YAJIMA, A. YAMASAKI,
J. Magn. Res. 1, 203 (1969)
- (1116) G. P. BETTERIDGE, R. M. GOLDING,
J. Chem. Phys. 51, 2497 (1969)
- (1117) V. HOLBA, J. BENKO, O. GRANCICOVA, O. VOLLAROVA,
Trans. Met. Chem. 10, 84 (1985)
- (1118) L. J. ZOMPA, T. N. MARGULIS,
Inorg. Chim. Acta 45, L263 (1980)
- (1119) W. ROSEN, D. H. BUSCH, *Inorg. Chem.* 9, 262 (1970)
- (1120) S. M. HART, J. C. A. BOEYENS, J. P. MICHAEL,
R. D. HANCOCK, *J. C. S. Dalton Trans.* (1983), 1601
- (1121) S. C. RAWLE, J. A. R. HARTMANN, D. J. WATKIN,
S. R. COOPER, *J. C. S. Chem. Comm.* (1986), 1083
- (1122) E. J. HINTSA, J. A. R. HARTMANN, S. R. COOPER,
J. Amer. Chem. Soc. 105, 3738 (1983)
- (1123) J. CHATT, G. J. LEIGH, A. P. STORACH,
J. Chem. Soc. A (1971), 1380
- (1124) B. R. JAMES, G. L. REMPER,
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 4, 197 (1968)
- (1125) M. J. ROOT, P. B. SULLIVAN, T. J. MEYER, E. DEUTSCH,
Inorg. Chem. 24, 2731 (1985)
- (1126) E. PEDERSEN, *Acta Chem. Scand.* 24, 3362 (1970)
- (1127) M. N. BELL, A. J. BLAKE, H.-J. KUPPERS, M. SCHRODER,
K. WIEGHARDT, *Angew. Chem.* 99, 253 (1987)
- (1128) S. C. RAWLE, S. R. COOPER,
J. C. S. Chem. Comm. (1987), 308
- (1129) E. E. MERCER, R. R. BUCKLEY, *Inorg. Chem.* 4, 1692 (1965)
- (1130) H. H. SCHMIDTKE, D. GASTHOFF,
Helv. Chim. Acta 49, 2039 (1966)
- (1131) K. WIEGHARDT, W. HERRMANN, M. KÖPPEN, I. JIBRIL,
G. HUTTNER, *Z. Naturforsch. B* 39, 1335 (1984)
- (1132) T. F. LAI, C. K. POON, *J. C. S. Dalton Trans.* (1982), 1465

- [132] S. M. BUCHNOR, M. DRAGANJAC, T. B. RAUCHFUSS,
C. J. RUFFIG, W. C. FULIZ, A. L. RHEINGOLD,
J. Amer. Chem. Soc. 106, 5379 (1984)
- [134] A. R. DAVIES, F. W. B. FIASTEIN, N. P. FARRELL,
B. R. JAMES, R. S. McMILLAN,
Inorg. Chem. 17, 1965 (1978)
- [135] K. WIEGHARDT, M. KÖPPEN, W. SWIRIDOFF, J. WEISS,
J. C. S. Dalton Trans. (1983), 1869
- [136] A. J. BLAKE, R. O. GOULD, A. J. LAVERY, M. SCHRÖDER,
Angew. Chem. 98, 282 (1986)
- [137] A. J. BLAKE, A. J. HOLDER, T. I. HYDE, Y. V. ROBERTS,
A. J. LAVERY, M. SCHRÖDER,
J. Orgmet. Chem. 323, 261 (1987)
- [138] A. J. BLAKE, A. J. HOLDER, T. I. HYDE, M. SCHRÖDER,
J. C. S. Chem. Comm. (1987), 987
- [139] K. NAKAMOTO, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic
and Coordination Compounds", 3rd Ed., Wiley, New York,
1978, S. 232
- [140] K. WIEGHARDT, H.-J. KÜPPERS, E. RAABE, C. KRÜGER,
Angew. Chem. 98, 1136 (1986)
- [141] D. S. MARTIN, J. L. BONTE, R. M. RUSH, R. A. JACOBSON,
Acta Cryst. B 31, 2538 (1975)
- [142] K. WIEGHARDT, E. SCHÖFFMANN, B. NUBER, J. WEISS,
Inorg. Chem. 25, 4877 (1986)
- [143] A. J. BLAKE, R. O. GOULD, A. J. HOLDER, T. I. HYDE,
A. J. LAVERY, M. O. OBULATE, M. SCHRÖDER,
J. C. S. Chem. Comm. (1987), 118
- [144] W. A. MASON, H. B. GRAY,
J. Amer. Chem. Soc. 90, 5721 (1968)
- [145] P. KLASON, *Ber.* 28, 1493 (1895)
- [146] J. CHATT, L. M. VENANZI, *J. Chem. Soc. A* (1955), 2787
- [147] G. ANNIBALE, M. BONIVENTO, L. CANOVESE, L. CATTALINI,
G. MICHELSON, M. TOBE, *Inorg. Chem.* 24, 797 (1985)
- [148] D. M. ADAMS, M. GOLDSTEIN, E. F. MOONEY,
Trans. Farad. Soc. 59, 2228 (1963)

- [149] E. I. SOLOMON, K. W. PENFIELD, D. E. WILCOX,
Structure and Bonding 53, Springer Verlag, Berlin, 1983,
S. 1
- [150] E. T. ADMAN, "Topics in Molecular and Structural Bio-
logy 6", P. Harrison, Verlag Chemie, Weinheim, 1985, S. 1
- [151] N. AOI, G. E. MATSUBASHI, T. TANAKA,
Inorg. Chim. Acta 114, 25 (1986)
- [152] J. A. R. HARTMANN, S. R. COOPER,
J. Amer. Chem. Soc. 108, 1202 (1986)
- [153] J. C. A. BOEYENS, S. M. DOBSON, R. D. HANCOCK,
Inorg. Chem. 24, 3073 (1985)
- [154] P. CHAUDHURI, K. ODER, K. WIEGHARDT, J. WEISS, J. REE-
DIJK, W. HINRICHS, J. WOOD, A. OZAROWSKI, H. STRATE-
MEIER, D. REINEN, *Inorg. Chem.* 25, 2951 (1986)
- [155] V. M. MISKOWSKI, J. A. THICK, R. SOLOMON,
H. J. SCHUGAR, *J. Amer. Chem. Soc.* 98, 8344 (1976)
- [156] W. E. HATFIELD, L. W. TER HAAR, M. M. OLMSTEAD,
W. K. MUSKER, *Inorg. Chem.* 25, 558 (1986)
- [157] A. B. P. LEVER, "Inorganic Electronic Spectroscopy",
2nd Ed., Elsevier, Amsterdam, 1984, S. 554
- [158] P. S. BRYAN, E. DOOMES, *J. Coord. Chem.* 6, 97 (1976)
- [159] W. F. SCHWINDINGER, T. G. FAWCETT, R. A. LALANCETTE,
J. E. POTENZA, H. J. SCHUGAR,
Inorg. Chem. 19, 1379 (1980)
- [160] H.-J. KÜPPERS, K. WIEGHARDT, Y. H. TSAY, C. KRÜGER,
B. NUBER, J. WEISS, *Angew. Chem.* 99, 583 (1987)
- [161] P. W. R. CORFIELD, C. CECCARELLI, M. D. GLICK,
I. W. Y. MOY, L. A. OCHRYMOWYCZ, D. B. RORABACHER,
J. Amer. Chem. Soc. 107, 2399 (1985)
- [162] R. O. GOULD, A. J. LAVERY, M. SCHRÖDER,
J. C. S. Chem. Comm. (1985), 1492
- [163] B. NOREN, A. OSKARSSON,
Acta Chem. Scand. 141, 12 (1987)
- [164] A. MÜLLER, F. W. BAUMANN, H. BOGGE, M. ROMER,
E. KRICKEMEYER, K. SCHMITZ, *Angew. Chem.* 96, 607 (1984)

- [165] I. G. DANCE, F. L. FITZPATRICK, M. L. SCUDDER,
J. C. S. Chem. Comm. (1983), 546
- [166] J. A. TIETHOF, J. K. STALICK, P. W. R. COREFIELD,
D. W. MEEK, *J. C. S. Chem. Comm.* (1972), 149
- [167] C. P. RAO, J. R. DORFMAN, R. H. HOLM,
Inorg. Chem. 25, 428 (1986)
- [168] G. J. KUBAS, *Inorg. Synth.* 19, 90 (1979)
- [169] M. PASQUALI, F. MARCHETTI, C. FLORIANI,
Inorg. Chem. 17, 1684 (1978)
- [170] M. PASQUALI, C. FLORIANI, G. VENTURI, A. GALTANI-MAN-
FREDOTTI, A. CHIESI-VILLA
J. Amer. Chem. Soc. 104, 4092 (1982)
- [171a] J. A. CLARKSON, R. YAGBASAN, P. J. BLOWER,
S. R. COOPER, *Angew. Chem.* (1987), eingereicht
- [171b] J. A. CLARKSON, R. YAGBASAN, P. J. BLOWER,
R. C. RAWLE, S. R. COOPER,
J. C. S. Chem. Comm. (1987), 950
- [172] J. E. BULKOWSKI, P. L. BURK, M. F. LUDMANN,
J. A. OSBORN, *J. C. S. Chem. Comm.* (1977), 498
- [173] H. W. ROESKY, H. HOFMANN, P. G. JONES, W. PINKERT,
G. M. SHELDRIK, *J. C. S. Dalton Trans.* (1983), 1215
- [174] M. G. B. DREW, D. A. RICE, S. B. SILON,
Acta Cryst. C 40, 2014 (1984)
- [175] R. S. ASHWORTH, C. PROUT, A. DOMENICANO, A. VACIAGO,
J. Chem. Soc. (A) (1968), 93
- [176] A. B. P. LEVER, E. MONTOVANI, B. S. RAMASWAMY,
Can. J. Chem. 49, 1957 (1971)
- [177] C. C. ASHWORTH, N. A. BAILEY, M. JOHNSON,
J. A. McCLEVERTY, N. MORRISON, B. TABBINER,
J. C. S. Chem. Comm. (1976), 743
- [178] J. A. McCLEVERTY, N. J. MORRISON,
J. C. S. Dalton Trans. (1976), 2169
- [179] B. BONAMICO, D. DESSY, V. FARES, L. SCARAMUZZA,
J. C. S. Dalton Trans. (1972), 2515
- [180] K. SCHWARZ, T. SPALLHOLZ,
Abst. Fed. Proc. 35, 255 (1976)

- [161] H. A. SMITH, "Biochemistry of the Essential Ultratrace Elements", E. Frieden, Plenum Press, New York 1984, S. 341
- [162] P. E. HUNZIKER, J. H. R. KÄGI, "Topics in Molecular and Structural Biology", Vol. 7, Verlag Chemie, Weinheim 1985, S. 149
- [163] J. A. ZUBIETA, J. J. ZUCKERMAN,
Progr. Inorg. Chem. 24, 251 (1978)
- [164] P. A. CUSACK, P. J. SMITH, J. D. DONALDSON,
J. C. S. Dalton Trans. (1982), 439
- [165] D. B. MILNE, "Biochemistry of the Essential Ultratrace Elements", E. Frieden, Plenum Press, New York 1984, S. 309
- [166] A. S. SECCO, J. TROTTER, *Acta Cryst. C* 39, 451 (1983)
- [167] A. TZSCHACH, M. SCHEER, K. JURKSCHAT, A. ZSCHUNKE,
C. MÜGGE, *Z. anorg. allg. Chem.* 502, 158 (1983)
- [168] P. G. HARRISON, *Coord. Chem. Rev.* 20, 1 (1976)
- [169] J. K. STALICK, P. W. R. CORFIELD, W. MEEK,
Inorg. Chem. 12, 1668 (1973)
- [190] F. A. COTTON, G. WILKINSON, "Anorganische Chemie",
4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1982, S. 120
- [191] R. A. ANDERSON, F. W. B. EINSTEIN,
Acta Cryst. B 32, 966 (1976)
- [192] I. GOLDBERG, F. H. HERBSTEIN,
Acta Cryst. B 28, 400 (1978)
- [193] W. G. MUMME, G. WINTER,
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 7, 505 (1971)
- [194] F. H. HERBSTEIN, M. KAFTORY,
Acta Cryst. B 28, 405 (1978)
- [195] S. L. LAWTON, G. T. KOKOTAILO,
Inorg. Chem. 11, 363 (1972)
- [196] K. WIEGHARDT, M. KLEINE-BOYMAN, B. NUBER, J. WEISS,
L. ZSOLNAI, G. HUTTNER, *Inorg. Chem.* 25, 1647 (1986)
- [197] A. M. REICHLMAYR-LAIS, M. KIRCHGESSNER, "Biochemistry of the Essential Ultratrace Elements", E. Frieden, Plenum Press, New York 1984, S. 367

- [198] H. TAUBE, "Electron Transfer Reactions of Complex Ions in Solution", Academic Press, 1970
- [199] R. A. MARCUS,
a) *J. Chem. Phys.* 24, 966 (1956) und 26, 867 (1957)
b) *Disc. Faraday Soc.* 29, 129 (1960)
- [200] N. S. HUSH,
a) *Z. Elektrochem.* 61, 734 (1957)
b) *J. Chem. Phys.* 28, 962 (1958)
c) *Trans. Faraday Soc.* 57, 557 (1961)
- [201] M. CHOU, C. CREUTZ, N. SUTIN,
J. Amer. Chem. Soc. 99, 5615 (1977)
- [202] G. M. BROAN, H. J. KRENTZIEN, M. ABE, H. TAUBE,
Inorg. Chem. 18, 3374 (1979)
- [203] N. SUTIN, *Ann. Rev. Nucl. Soc.* 12, 285 (1962)
- [204] P. PFEIFFER, B. WERDELMANN,
Zt. Anorg. Chem. 261, 197 (1950)
- [205] E. A. M. HUGHES, "The Chemical Statics and Kinetics of Solutions", Academic Press, New York, 1971, S. 87
- [206] C. A. KOVAL, R. L. A. PRAVATA, C. M. REIDSEMA,
Inorg. Chem. 23, 545 (1984)
- [207] R. FARINA, R. G. WILKINS, *Inorg. Chem.* 7, 514 (1968)
- [208] T. W. HAMBLEY, M. R. SNOW, *Inorg. Chem.* 25, 1378 (1986)
- [209] R. D. WILKINS, "The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes", Allyn and Bacon, 1974, S. 152
- [210] G. BINSCH, *Top. Stereochem.* 3, 97 (1968)
- [211] R. V. DUBS, L. R. GAHAN, A. M. SARGESON,
Inorg. Chem. 22, 2523 (1983)
- [212] D. S. MATTESON, R. A. BAILEY,
J. Amer. Chem. Soc. 91, 1975 (1969)
- [213] K. POHL, Dissertation, Bochum 1986
- [214] J. SILVERMAN, R. W. DODSON,
J. Phys. Chem. 56, 846 (1952)
- [215] R. J. CAMPION, N. PURDIE, N. SUTIN,
Inorg. Chem. 3, 1091 (1964)

- [216] M. S. CHAN, A. C. WAHL, *J. Phys. Chem.* 82, 2542 (1978)
- [217] T. J. MEYER, H. TAUBE, *Inorg. Chem.* 7, 2369 (1968)
- [218] A. HENGLEIN, W. SCHNABEL, J. WENDENBERG, "Einführung in die Strahlenchemie", Verlag Chemie, Weinheim, 1969
- [219] H. COHEN, D. MEYERSTEIN, *Angew. Chem.* 97, 785 (1985)
- [220] A. T. THORNTON, G. S. LAWRENCE,
J. C. S. Dalton Trans. (1973), 1632
- [221] K. POHL, K. WIEGHARDT, W. KAIM, S. STEENKEN,
Inorg. Chem., im Druck
- [222] P. FORNIER DE VIOLET, *Rev. Chem. Intern.* 4, 121 (1981)
- [223] F. PINA, M. MAESTRI, R. BALLARDINI, Q. G. MULAZZINI,
M. D'ANGELANTONIO, V. BALZANI,
Inorg. Chem. 25, 4249 (1986)
- [224] J. E. RICHMAN, T. J. ATKINS,
J. Amer. Chem. Soc. 96, 2268 (1974)
- [225] K. WIEGHARDT, W. SCHMIDT, B. NUBER, J. WEISS,
Chem. Ber. 112, 2220 (1979)
- [226] P. CHAUDHURI, M. WINTER, H.-J. KÜPPERS, K. WIEGHARDT,
B. NUBER, J. WEISS, *Inorg. Chem.* 26, 3302 (1987)
- [227] A. B. BRIGNOLE, F. A. COTTON, *Inorg. Synth.* 13, 87 (1972)
- [228] W. SCHMIDT, Dissertation, Hannover 1979
- [229] R. S. NICHOLSON, I. SHAIN, *Anal. Chem.* 36, 706 (1964)
- [230] H. M. KOEPP, H. WENDT, M. Z. STREHLOW,
Z. Elektrochem. 64, 483 (1960)
- [231] K. NAKAMOTO, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic
and Coordination Compounds", 3rd Ed., Wiley,
New York, 1978
- [232] H. SIEBERT, "Anwendungen der Schwingungsspektroskopie
in der anorganischen Chemie", Springer, 1966
- [233] A. WEISS, H. WITTE, "Magnetochemie", Verlag Chemie, 1973
- [234] H. HARTKAMP, *Z. Analyt. Chem.* 182, 259 (1961)
- [235] F. G. GOULD, H. TAUBE,
J. Amer. Chem. Soc. 86, 1318 (1964)
- [236] P. BERNHARD, A. M. SARGESON,
Inorg. Chem. (1987), eingereicht

9 Summary

The coordination chemistry of the macrocyclic ligand 1,4,7-trithiacyclononane (TTCN) has been investigated. The results are compared with data of other cyclononane complexes.

Systematic studies on the effect of thioether coordination on the properties of metal ions are scarce ⁽¹⁾. One reason is the difficulty to prepare isostructural complexes with other donor atoms. It is possible to solve this problem using the macrocyclic effect of tridental facial coordinating cyclononane ligands.

As is evident from tables 5.1 and 5.2, the coordination of TTCN causes a considerable stabilization of low oxidation states. The rather uncommon oxidation states Co(I) and Pd(III) were stabilized in $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^+$, $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^+$ and $[\text{Pd}(\text{TTCN})_2]^{3+}$ (TACN = 1,4,7-triazacyclononane). There is a linear relationship between the number of coordinated sulfur atoms and the redox potential in compounds of the type $[\text{CoS}_n\text{N}_{6-n}]$ ($0 < n < 6$), when no change in geometry occurs. TTCN is a relative strong σ -donor ligand with π -acceptor capability. This causes a particular delocalisation of electron density from the metal center to the ligand and hence the destabilisation of high formal oxidation states. The higher potential of the couple $[\text{Fe}(\text{TTCN})(\text{L}_1)]^{3+/2+}$ (L_1 = 1-Sulfoxide-4,7-dithiacyclononane) compared to that of $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{3+/2+}$ reflects that the π -acidity of the S-coordinated sulfoxide is greater than that of the thioether.

The ^{59}Co -NMR investigations provides a correlation of the chemical shift and the energy of $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$ transition in absorption spectra. It was shown that the orbital reduction factor has an important influence and that there is no difference between coordinated thioether and thiolate ligands.

The ^1H -NMR signals of the methylene protons of coordinated TTCN are high-field-shifted compared with the signal of uncoordinated TTCN (see table 5.3). Using a 400 MHz spectrometer it is possible to detect two complicated multiplets which could be attributed to 12 protons in equatorial and 12 protons in axial posi-

tion with respect to the two planes of coordinated TTCN in $[M(TTCN)_2]^{n+}$ complexes. The difference of chemical shift is smaller than that in $[M(TACN)_2]^{n+}$ compounds. This is caused by the greater radii of S- compared to N-atoms.

The electronic spectra were used to elucidate the structure of the compounds (e. g. $[Pd(TTCN)_2]^{2+}$) and derive the ligand field parameter, $10Dq$ and B (table 5.4). The values of the Racah parameter B of TTCN complexes are smaller than these of analogous TACN compounds. This is in accordance with the nephelauxetic series and reflects the greater covalency of M-S compared to M-N bonds. A comparison of $10Dq$ data of TTCN and TACN complexes yields the sequence



using V(III) or Cr(III) centers. In case of metal ions Fe(II), Co(II), and Ni(II) the order is practically reversed:



The empty d-orbitals of the thioether sulfur lead to the π -acceptor capability of TTCN and enlarge $10Dq$ in case of π -donor metal ions. The high charged cations V(III) and Cr(III) (d^2 and d^3 systems) have only small back donation abilities. Therefore, the M-S bonds are weaker than in electron richer systems.

A comparison with thioether complexes discussed in literature ⁽¹²⁾ and the interpretation of X-ray structure analyses show that the larger stability of TTCN compounds is also caused by steric effects. The size of the TTCN-ring and its tendency to keep the endo-conformation lead to some uncommon structures (e. g. the PdS_6 octahedron in $[Pd(TTCN)_2]^{2+}$).

According to Pearson's acid-base-theory the soft TTCN reacts with soft metal ions (Cu^I , Ag^I) to form very stable compounds. The structure depends on the hardness of the counterions. If this is a soft iodide, a monomer, distorted tetrahedral complex is formed: $[Cu(TTCN)I]$. Hard anions lead to oligomerization with bridging TTCN. In case of Ag^I a $[Ag_3(TTCN)_3]^{3+}$ unit including a planar Ag_3S_3 ring is formed. In this compound one sulfur atom of each TTCN uses its second lone pair to bridge two Ag^I centers. The result is the distorted tetrahedral AgS_4 coordination

sphere of each Ag^+ . In this case TTCN acts as a tetradentate ligand.

The application of Mößbauer and EPR spectroscopy demonstrated the unusual structure of low spin $[\text{Fe}(\text{TTCN})_2]^{3+}$. It was shown that the coordination of TTCN to this t_{2g}^5 system leads to a static Jahn-Teller distortion at 300 K.

Kinetics of outer-sphere electron transfer reactions of the couples $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+/2+}$, $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{3+/2+}$, $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+/2+}$, and $[\text{Fe}(\text{TACN})_2]^{3+/2+}$ have been investigated using stopped-flow, NMR-line broadening and pulseradiolysis techniques. The results are listed in table 5.5. The Marcus-Hush- and Marcus-Sutin models allow to calculate the self-exchange rate of the systems $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+/2+}$, $[\text{Co}(\text{TTCN})(\text{TACN})]^{3+/2+}$ ($k = 10^2\text{--}10^4 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) and $[\text{Fe}(\text{TACN})_2]^{3+/2+}$ ($k = 4,6\cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$). In case of $[\text{Co}(\text{TTCN})_2]^{3+/2+}$ the value agrees well with experimental data ($k_{\text{exp}} = 1,6\cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$). The self-exchange rate of this CoS_6 system is six (!) orders of magnitude greater than that of the analogous amine complex $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+/2+}$ ($k = 2,7\cdot 10^{-1} \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$). This can be attributed to the small inner-sphere reorganisation energy and the greater covalency of metal-sulfur bonding. The schemes on pages 210 to 214 show the most important reactions of TTCN and its complexes.

It is remarkable that some compounds are amazingly inert compared to analogous TACN complexes (e. g. $[\text{Mo}(\text{TTCN})(\text{CO})_2]$, $[\text{Re}(\text{TTCN})(\text{CO})_2]^+$). Furthermore it is difficult to prepare binuclear compounds. A possibility is to employ the bridged metal unit $(\text{Mo}_2(\mu\text{-Ac})_2)$.

The following properties

- ring size
- tendency to keep endo-conformation
- π -acceptor ability
- covalency

are responsible for the characteristics and reactivity of TTCN and its complexes. Thus it was possible to synthesize several new interesting compounds using the macrocycle TTCN:

CrS_6^{3+} with thioether coordination sphere, low-spin FeS_6^{2+} , the only S-coordinated sulfoxide of first transition metal series $[\text{Fe}(\text{TTCN})\text{L}_1]^{2+}$, the only stable CoS_6^{3+} polyhedron with the largest self-exchange rate of all known $\text{Co}^{3+/2+}$ systems, the homoleptic thioether compounds RuS_6^{2+} and PdS_6^{2+} , a compound containing a bidental bridging thioether, $[\text{Ag}_2(\text{TTCN})_3]^{3+}$, and a PbS_6^{2+} thioether complex.

Lebenslauf

Name	Heinz-Josef Küppers
Geburtsdatum	30.5.1959
Geburtsort	Duisburg
Familienstand	ledig

Schulbildung

1966 - 1969	Besuch der Katholischen Volksschule an der Heerstraße und der Gemeinschaftsgrundschule an der Saarner Straße in Mülheim an der Ruhr
1969 - 1978	Schüler des Städtischen Gymnasiums Broich in Mülheim an der Ruhr
13.6.1978	Allgemeine Hochschulreife

Berufsausbildung

Oktober 1978	Beginn des Chemiestudiums an der Ruhr-Universität Bochum
April 1981	Diplomvorexamen
Frühjahr/Herbst 1983	Hauptdiplom-Teilprüfungen
Dezember 1983 bis Mai 1984	Anfertigung der Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. K. Wieghardt mit dem Titel "Untersuchungen zur Reaktivität von koordinierten und nicht koordinierten Hydroxylaminverbindungen"
28.5.1984	Abschluß des Diplomhauptexamens
ab Juli 1984	Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. K. Wieghardt

Berufstätigkeit

1.7.1981 bis 30.9.1984	Studentische Hilfskraft am Hydrogeologischen Institut und am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum
seit Oktober 1984	Assistententätigkeit im Qualitativen und Quantitativen Grund- sowie im Anorganischen Vertiefungspraktikum

